Série E

N° D'ORDRE : 140

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

(U. E. R. des Sciences exactes et Naturelles à dominante recherche)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SOLANGE COFFI-NKETSIA

Licenciée ès Sciences

Ingénieur E.N.S.C.C.F.

Quelques caractéristiques des réactions d'acétolyse des éthers

Soutenue le 4 Mars 1971 devant la commission d'examen

M. A. KERGOMARD *Président*

M. P. MARTINET
M. H. FELKIN } *Membres du Jury*

Série E

N° D'ORDRE : 140

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

(U. E. R. des Sciences exactes et Naturelles à dominante recherche)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

SOLANGE COFFI-NKETSIA

Licenciée ès Sciences

Ingénieur E.N.S.C.C.F.

Quelques caractéristiques des réactions d'acétolyse des éthers

Soutenue le 4 Mars 1971 devant la commission d'examen

M. A. KERGOMARD *Président*

M. P. MARTINET
M. H. FELKIN } *Membres du Jury*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE
DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES
(à dominante recherches)

-=-

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Mle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALLARD André	Chimie
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. L'HERITIER Philippe	Génétique
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique

UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

UNITE D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE
DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES
(à dominante scientifique)

CHAIRES

M. RAMBAUD MARC	Chimie
M. BLANC EUGENE	Mathématiques Pures
M. RODIER MAURICE	Géologie
M. LAPACHE-HARDIES	Minéralogie
M. LUTZ HUBERT	Biologie Animale
M. MAGNIEL GASTON	Physique
M. CHAMPAGNAT PAUL	Physiologie Végétale
M. DUPLEXIS-KERGOMARD ALAIN	Chimie
M. AVAN JEAN-CLOUD	Physique Expérimentale
MME HENNEQUIN FRANCOISE	Mathématiques Pures
MLE BERTHET GINETTE	Physique
M. LOISEAU JEAN	Botanique
M. COMBE MARC	Physique
M. DE RUYTORAC PIERRE	Zoologie
MME AVAN MARGUERITE	Physique
MLE DONDON MARIE-LOUISE	Chimie Physique
M. DELIBAT PAUL	Physiologie Animale
M. VALLENDRO ANDRE	Chimie
M. KORNMULLER RENE	Chimie Minérale
M. BULLAMPE MARCEL	Algèbre
M. BOMME JEAN	Physique
M. HENNEQUIN PAUL	Mathématiques Appliquées
M. LIEBETTER PHILIPPE	Géophysique
M. VESSIERE ROGER	Chimie Organique

M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. JOYON Louis	Zoologie I.U.T.
M. BERNARD Maurice	Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCCOS Pantelis	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BATHIER Marcel	Physique
Mle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. ROCHE Jean	Physique I.U.T.
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. ISABELLE Didier	Physique
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. GRAIN Jean	Zoologie
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. LE THAN PHONG	Mathématiques Pures
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLEY Georges	Psycho-Physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jeacques	Chimie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures

M. BAILLAUD Lucien — Botanique

M. JOYON Louis — Zoologie I.U.T.

M. BERNARD Maurice — Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCCOS Pantelis — Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc — Géologie

M. BATHIER Marcel — Physique

Mlle DUCHER Suzanne — Chimie

M. FALGAS Maurice — Mathématiques Pures

M. ROCHE Jean — Physique I.U.T.

M. MARTINET Pierre — Chimie

M. MAISONNEUVE Jacques — Géologie

M. CAPESTAN Michel — Chimie

M. LENOIR Marcel — Mathématiques Pures

M. THOMAS Jean — Physique

M. ISABELLE Didier — Physique

M. SOULAGE René — Géophysique Générale

M. COURDOUROUX Jean-Claude — Botanique

MAITRES DE CONFERENCES

M. DUFAURE Jean-Pierre — Zoologie

M. BADRIKIAN Albert — Mathématiques Appliquées

M. CHAIN Jean — Zoologie

Mme BESSERRE Anne-Marie — Mathématiques Pures

M. JEAN Claude — Physiologie Animale

M. LE THAN PHONG — Mathématiques Pures

M. MIGNOT Jean-Pierre — Zoologie

M. VELLEY Georges — Psycho-Physiologie

M. COUSSEINS Jean-Claude — Chimie

M. LEMAIRE Jacques — Chimie

M. CHADEYRAS Marcel — Mathématiques Pures

M. BOILLAT Guy — Mathématiques Pures

M. CADORET Robert	Physique
M. LE MEN François	Physique
M. GAGNY Claude	Géologie
M. LEVY Philippe	Génie Electrique - I.U.T. MONTLUCON
M. PROPRIOL Joseph	Génie Mécanique - I.U.T. MONTLUCON
M. ROCHE Guy	Génie Electrique - I.U.T. MONTLUCON
M. GUILLOT Albert	Biologie Appliquée - I.U.T CLERMONT
M. FANGUIN René	Physique I.U.T.
M. NIGOND Jacques	Agronomie I.U.T. CLERMONT
M. LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée - I.U.T. CLERMONT
M. BESSERRE Daniel	Spectroscopie C.U.S.T.
M. ACKERMANN Patrick	Electronique-Automatique C.U.S.T.
M. LHOMME Jean	Chimie des Substances Naturelles C.U.S.T
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. GRAMAIN Jean-Claude	Chimie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. COFFI NKETSIA Barben Jean	Mathématiques Pures
M. LETAG Gérard	Mathématiques et Informatique I.U.T. CLERMONT

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

Mme PAVEL Liliane	Mathématiques I.U.T. CLERMONT

M. CADORET Robert — Physique

M. LE MEN François — Physique

M. SAGNY Claude — Géologie

M. LEVY Philippe — Génie Electrique - I.U.T. MONTLUCON

M. PROPRIOL Joseph — Génie Mécanique - I.U.T. MONTLUCON

M. ROCHE Guy — Génie Electrique - I.U.T. MONTLUCON

M. GUILLOT Albert — Biologie Appliquée - I.U.T CLERMONT

M. FANGUIN René — Physique I.U.T.

M. NIGOND Jacques — Agronomie I.U.T. CLERMONT

M. LARPENT Jean-Paul — Microbiologie Appliquée - I.U.T. CLERMONT

M. BESSERRE Daniel — Spectroscopie C.U.S.T.

M. ACKERMANN Patrick — Electronique-Automatique C.U.S.T.

M. LHOMME Jean — Chimie des Substances Naturelles C.U.S.T

M. AUSLENDER Alfred — Mathématiques Appliquées

M. GRAMAIN Jean-Claude — Chimie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. COFFI NKETSIA Darcon Jean — Mathématiques Pures

M. LETAC Gérard — Mathématiques et Informatique I.U.T. CLERMONT

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

Mme PAVEL Liliane — Mathématiques I.U.T. CLERMONT

Qu'il me soit permis d'exprimer ici ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur KERGOMARD qui a bien voulu me guider tout au long de ce travail et y apporter de nombreuses améliorations.

Je tiens à remercier très vivement Monsieur FELKIN, Directeur de Recherches au C.N.R.S., et Monsieur le Professeur MARTINET qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent également

à tous mes camarades du laboratoire de Chimie Organique 3, techniciens et chercheurs, pour leur amitié et leur esprit d'entraide

à Madame VIOLLET, secrétaire du laboratoire, pour la réalisation matérielle de cet ouvrage.

QUELQUES CARACTERISTIQUES DES REACTIONS D'ACETOLYSE DES ETHERS

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : 5
Hypothèses mécanistiques
Etablissement des lois cinétiques

CHAPITRE 2 : 25
Le problème des carbonium
Corrélations de HAMMETT et réactivité en tête de pont

CHAPITRE 3 : 48
Acétolyses d'éthers benzyliques substitués en *ortho*. Mise en évidence d'un empêchement stérique

CHAPITRE 4 : 61
Ethers des *ter*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans*

CHAPITRE 5 : 84
Mise en évidence d'une participation du solvant par étude de l'effet α-méthyle

TABLEAU RECAPITULATIF 107

CONCLUSION 109

INTRODUCTION

Les réactions de coupure des éthers ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Les modes de coupure les plus étudiés, en particulier du point de vue cinétique, font intervenir les hydracides halogénés. Nous avons pensé étudier les réactions de coupure en milieu acétique en présence d'un catalyseur acide autre qu'un hydracide halogéné et éventuellement d'anhydride acétique. BURTON et PRAIL (1) avaient déjà étudié la coupure des éthers phényl-benzyliques dans l'anhydride acétique, en présence d'acide perchlorique. Ces auteurs s'étaient surtout intéressés aux produits de la réaction. Afin de comparer la coupure des éthers aux autres réactions de solvolyse nous avons entrepris une étude cinétique, en utilisant l'acide acétique comme solvant.

Nous avons observé que les éthers peuvent subir trois types d'acétolyse; nous avons fait l'hypothèse de la coupure des espèces suivantes :

a - oxonium $R - \overset{+}{\underset{H}{O}} - R'$: réaction 1 (constante de vitesse k_1), en présence d'acide perchlorique

b - oxonium $R - \overset{+}{\underset{Ac}{O}} - R'$: réaction 2 (constante de vitesse k_2), en présence d'acide perchlorique et d'anhydride acétique

c - éther lié au solvant par liaison hydrogène $R - \underset{AcOH}{O} - R'$: réaction 3, sans acide perchlorique ni anhydride acétique.

Une étude du milieu réactionnel était nécessaire afin de confirmer ou infirmer ces hypothèses mécanistiques.

A.M. AVEDIKIAN et A. COMMEYRAS (2) ont mis en évidence la formation du perchlorate d'acétyle dans les solutions d'acide perchlorique anhydre dans l'anhydride acétique. Les équations cinétiques ont été établies par divers chercheurs du laboratoire et ont fait l'objet de publications (3) (4) (5). Nous les présentons dans le premier chapitre. Notre contri-

bution plus particulièrement personnelle dans ce domaine concerne le cas des fortes concentrations en catalyseur : acide perchlorique ou perchlorate d'acétyle.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la nature des réactions d'acétolyse où nous avons admis une coupure lente de l'ion oxonium pour former un ion carbonium.

Dans le chapitre 2, nous présentons divers résultats qui viennent à l'appui de cette hypothèse. Nous avons d'abord personnellement étudié une corrélation de HAMMETT pour l'acétolyse du premier type (catalysée par l'acide perchlorique) d'éthers d'alcools benzyliques substitués. Nous obtenons une constante de réaction $\rho = -6,4$.

L'étude de cette corrélation pour l'acétolyse du deuxième type (catalysée par le perchlorate d'acétyle) a été réalisée par J. CHAPUT et nous-même (notre collaboration pour cette seconde étude de corrélation est de 2 éthers sur 7). La constante de réaction ρ est alors égale à -3,9. Nous avons montré que les constantes de vitesse des deux premiers types d'acétolyse varient en fonction des substituants du noyau benzénique comme celles d'une réaction de solvolyse.

L'étude de la réactivité d'éthers bicycliques, avec la fonction éther en tête de pont, nous a permis de préciser, dans ces cas particuliers le côté de la coupure d'un éther dissymétrique R-O-R', qui est en relation avec la facilité de formation de l'ion carbonium correspondant.

Dans le chapitre 3, nous mettons en évidence l'existence d'un phénomène d'empêchement stérique pour des éthers benzyliques substitués en *ortho*. Cet encombrement apparaît lorsque le réactif est volumineux comme le perchlorate d'acétyle, mais n'apparaît pas lorsque celui-ci est l'acide perchlorique.

Les résultats exposés dans ces premiers chapitres proviennent de diverses publications (3) (4) (5) (6) réalisées en collaboration avec d'autres chercheurs. Nous avons extrait de ces publications les résultats qui nous sont propres. Les chapitres 4 et 5 correspondent à des projets de publications personnelles.

Dans le chapitre 4 nous comparons les réactions d'acétolyse des éthers des *ter*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans* aux réactions de solvolyse des tosylates et de désamination nitreuse des amines correspondants. L'acétolyse du premier type (catalyse par l'acide perchlorique)de l'éther *cis* semble caractériséepar la participation du solvant.

L'acétolyse du deuxième type (catalyse par le perchlorate d'acétyle) des deux éthers donne des résultats assez comparables à ceux de la désamination nitreuse des amines correspondantes. Cependant, on n'observe pas d'élimination, mais des réactions de transposition.

Dans le chapitre 5, nous mettons en évidence une participation du solvant, par l'étude de l'effet α-méthyle pour divers éthers. Pour les éthers méthyliques des alcools primaires et secondaires, la participation du solvant est importante pour l'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique, elle semble faible pour l'acétolyse catalysée par le perchlorate d'acétyle.

Nous observons une accélération stérique pour des éthers encombrés du *ter*-butanol.

B I B L I O G R A P H I E

1) - H. BURTON et P.F.G. PRAIL , J. Chem. Soc., 1203 (1950)
H. BURTON et P.F.G. PRAIL , J. Chem. Soc., 522 (1951)

2) - A.M. AVEDIKIAN et A. COMMEYRAS, Bull. Soc. Chim. Fr., 1258 (1970)

3) - A.M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT, S. COFFI-NKETSIA, J. DAUSQUE, A. KERGOMARD, J.M. RONDIER et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr., 95 (1966)

4) - S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr. 2788 (1967)

6) - S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, C.R. Acad. Sc. Paris 267, 1495 (1968)

5) - A.M. AVEDIKIAN, S. COFFI-NKETSIA et A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr., (à paraître)

CHAPITRE 1

HYPOTHESES MECANISTIQUES
ETABLISSEMENT DES LOIS CINETIQUES

Depuis quelques années, la réactivité des éthers dans l'acide acétique est étudiée au laboratoire. Deux types principaux d'acétolyse ont été mis en évidence (1) (2).

a) - en présence d'acide perchlorique comme catalyseur (réaction 1)
b) - en présence d'acide perchlorique et d'anhydride acétique (réaction 2).

Les résultats obtenus ont permis l'élaboration des diverses hypothèses mécanistiques et l'établissement des équations cinétiques (1) (2) (3) (4).

Nous allons donner les points essentiels de cette étude en traitant successivement les réactions de type 1 et 2. Notre contribution plus particulièrement personnelle dans ce travail consiste en l'étude d'un cas particulier des réactions de type 1 et 2, celui des fortes concentrations en catalyseur.

REACTION CATALYSEE PAR L'ACIDE PERCHLORIQUE

Dans l'acétolyse de type 1 catalysée par l'acide perchlorique, la réaction globale s'écrit

$$ROR' + AcOH = ROAc + R'OH$$

En fait, la réaction est plus complexe. Elle se poursuit par

l'acétylation partielle de l'alcool R'OH. Après un certain temps, on a donc dans le mélange réactionnel l'éther n'ayant pas encore réagi, l'ester acétique R - O - CO - CH_3, l'alcool R'OH et son ester acétique, ainsi que de l'eau. Le milieu est alors perturbé par des corps qui sont des bases vis-à-vis de l'acide perchlorique.

Seules les vitesses initiales auront donc un sens et pourront être utilisables comme données cinétiques. Ces données s'accordent avec une loi de vitesse d'ordre 1 , catalysée par un acide.

Nous proposons alors le mécanisme suivant :

Le premier stade consiste en la formation de l'oxonium

$$ROR' + HClO_4 \rightleftharpoons ROR'H^+, ClO_4^- \qquad (1)$$

suivant une réaction équilibrée de constante K.

Le deuxième stade est la coupure de cet oxonium avec une constante de vitesse k'

$$ROR'H^+, ClO_4^- \longrightarrow R^+, ClO_4^- + R'OH$$

Ensuite le carbonium réagit avec le solvant selon une réaction très rapide

$$R^+, ClO_4^- + AcOH \longrightarrow AcOR + HClO_4$$

Pendant le même temps, l'alcool R'OH est acétylé plus ou moins rapidement suivant le milieu.

On aurait donc une réaction S_N1Ac selon la nomenclature d'INGOLD.

Ce mécanisme conduit à une loi de vitesse compatible avec les faits expérimentaux qui a pour expression générale

$$v = \frac{k_1 \, (ROR')c}{1 + K \, (ROR')} = \frac{k_1 \, (a-x) \, c}{1 + K \, (a-x)} \qquad (I)$$

a-x concentration en éther
c concentration en acide perchlorique
a concentration initiale en éther
x concentration en esters (AcOR ou AcOR') formés au cours du temps

La vitesse initiale s'écrit alors

$$v_o = \frac{k_1 \, ac}{1 + Ka} \qquad \text{(II)}$$

et l'on a $k_1 = \dfrac{v_o \, (1 + Ka)}{ac}$

Deux déterminations obtenues en faisant varier a doivent suffire théoriquement à déterminer k_1 et K. En fait d'autres déterminations permettent des vérifications indispensables. Un exemple de calcul est exposé en partie expérimentale.

Cas particulier des fortes concentrations en catalyseur

La méthode de calcul de k_1 que nous venons d'exposer est valable lorsque la concentration en acide perchlorique reste très inférieure à la concentration en éther. Or pour certains éthers, nous avons été amenés à utiliser des concentrations en acide perchlorique supérieures à celles de l'éther.

Dans ce cas, la quantité d'éther protoné $ROR'H^+$ n'est pas négligeable devant ROR' ; or à chaque instant, la concentration (a-x) en éther est égale à la concentration en éther libre et en éther protoné.

$$(a-x) = (ROR') + (ROR'H^+)$$

D'après l'équilibre (1) nous avons

$$K = \frac{(ROR'\,H^+,\ ClO_4^-)}{(ROR')\,(HClO_4)}$$

donc

$$(a-x) = (ROR') + K\,(ROR')\,(HClO_4)$$

soit E la concentration en éther non protoné, on peut écrire

$$(a-x) = E + KE\,(HClO_4)$$

A chaque instant, la concentration totale c en acide perchlorique est :

$$c = (HClO_4) + KE\,(HClO_4)$$

La quantité d'acide libre est donc :

$$(HClO_4) = \frac{c}{1+KE}$$

ce qui donne pour la concentration en éther :

$$(a-x) = E + \frac{KEc}{1+KE}$$

d'où $KE^2 + E\,(1 + Kc - K(a-x)) - (a-x) = 0$

Au temps t = 0

$$KE^2 + E\,(1 + K\,(c-a)) - a = 0$$

L'expression de la vitesse initiale devient

$$\frac{v_o}{c} = \frac{k_1 E}{1+KE}$$

La résolution de l'équation du second degré peut se faire à condition d'utiliser les valeurs de K déjà connues. La détermination de cette constante de basicité de l'éther ROR' vis-à-vis de l'acide perchlorique peut être faite en mesurant le ralentissement de la vitesse de racémisation de l'acétate d'isobornyle dans l'acide acétique, en présence d'acide perchlorique (5). Cette méthode est utilisable seulement pour les éthers qui ne subissent pas de coupure, dans les conditions où l'on observe la racémisation de l'acétate d'isobornyle.

REACTION EN PRESENCE D'ACIDE PERCHLORIQUE ET D'ANHYDRIDE ACETIQUE

Une étude spectrale du milieu réalisée par AVEDIKIAN et COMMEYRAS (6) a mis en évidence la formation de perchlorate d'acétyle selon l'équilibre

$$Ac_2O + HClO_4 \rightleftharpoons AcOH + AcOClO_3 \qquad (2)$$

AVEDIKIAN et KERGOMARD (3) ont déterminé ultérieurement la constante de cet équilibre. Elle est égale à 24 $l.mole^{-1}$, notée K_1.

Le mécanisme proposé est le suivant :

Le premier stade correspond à la formation du réactif acétylant, le perchlorate d'acétyle, selon l'équilibre (2).

Le deuxième stade est la formation d'un complexe oxonium entre le perchlorate d'acétyle et l'éther ROR'

$$AcOClO_3 + ROR' \rightleftharpoons ROR'Ac^+, ClO_4^- \qquad (3)$$

suivant une réaction équilibrée de constante K' (constante de basicité vis-à-vis du perchlorate d'acétyle) *

Le troisième stade est la coupure de l'oxonium, réaction lente de constante k_3, fournissant un ester acétique AcOR' et un carbonium R^+

$$ROR'\ Ac^+, ClO_4^- \longrightarrow AcOR' + R^+, ClO_4^-$$

Enfin le carbonium réagit rapidement avec le solvant

$$R^+, ClO_4^- + AcOH \longrightarrow AcOR + HClO_4$$

La 3ème réaction qui est lente contrôle la vitesse.

En raison de la basicité de l'éther ROR' vis-à-vis de l'acide perchlorique, l'équilibre (1)

$$ROR' + HClO_4 \rightleftharpoons ROR'\ H^+, ClO_4^-$$

intervient également

On pose

$A = (HClO_4)$ $\quad B = (Ac_2O)$ $\quad E = (ROR')$

$X = (AcOClO_3)$ $\quad Y = (ROR'H^+, ClO_4^-)$ $\quad Z = (ROR'Ac^+, ClO_4^-)$

---

* Dans une première étude (1) nous avions admis que l'équilibre (2) était très peu déplacé vers la droite et que la constante K_1 était très faible. Par là-même, nous admettions une très faible concentration en oxonium $ROR'Ac^+, ClO_4^-$. La détermination de la constante $K_1 = 24\ l.mole^{-1}$, nous a amenés à reprendre la loi cinétique (4) selon le schéma qui est exposé ici.

Soient a,b,c, les concentrations initiales en éther, anhydride acétique et acide perchlorique, a-x et b-x sont les concentrations en fonction du temps.

On peut écrire:

$$X = K_1AB \qquad Y = KEA \qquad Z = K'K_1ABE$$

$$c = A + X + Y + Z$$

$$a - x = E + Y + Z$$

$$b - x = B + X + Z$$

Dans les deux dernières équations, on peut négliger X, Y et Z devant E et B.

Par ailleurs, dans l'équation donnant c, on a négligé le terme $(R^+ClO_4^-)$ provenant de la coupure de l'oxonium Z.

On en tire

$$A = \frac{c}{1 + K(a-x) + K_1(b-x) + K'K_1(a-x)(b-x)}$$

Nous avons admis la loi de vitesse

$$v = k_2 \, ABE$$

$$\text{soit } \frac{dx}{dt} = k_2 \, (a-x)(b-x)A \qquad \text{(III)}$$

dont l'intégration donne

$$k_2 \, ct = \frac{2,3}{b-a} \log \frac{a}{b} \cdot \frac{b-x}{a-x} + 2,3 \, K_1 \log \frac{a}{a-x} + 2,3 \, K \log \frac{b}{b-x} + K'K_1 \, x \qquad \text{(IV)}$$

Dans cette dernière équation, on ne connaît ni k_2, ni K'. Pour les déterminer, on utilise le procédé des faisceaux. Le second membre de cette équation que nous noterons Y est fonction de K'. En faisant K' = 0, puis K' = 10, on obtient deux valeurs Y (0) et Y (10), donc deux valeurs de k_2. On trace la droite représentant les variations de k_2 en fonction de K'. En répétant ces calculs pour plusieurs déterminations de vitesse, on obtient des droites qui se coupent dans une région trés peu étendue. La valeur moyenne des coordonnées fournit ainsi k_2 et K'.

Un exemple numérique est donné en partie expérimentale.

Certains éthers donnent, dans le milieu contenant à la fois l'acide perchlorique et l'anhydride acétique, les deux réactions d'acétolyse.

Dans ces conditions l'équation de vitesse est

$$v = k_1 \, AE + k_2 \, ABE$$

soit

$$v = \frac{k_1 (a-x) c + k_2 (a-x) (b-x) c}{1 + K (a-x) + K_1 (b-x) + K'K_1 (a-x) (b-x)}$$

L'intégration de cette équation donne des termes comportant des constantes inconnues sous les logarithmes. On a donc intérêt à utiliser la loi de vitesse elle-même et donc à déterminer les vitesses.

k_1 et K ont été obtenues dans les études antérieures. Il reste donc une équation à 2 inconnues. En prenant deux jeux de valeurs de v, a, b, c, et x on peut trouver les constantes k_2 et K'.

Un exemple numérique est donné en partie expérimentale.

Cas particulier des fortes concentrations en catalyseur

Pour des éthers peu réactifs, nous devons utiliser des concentrations en acide perchlorique supérieures à celles de l'éther.

En utilisant la méthode décrite pour l'acétolyse de type 1, nous pouvons déterminer la quantité d'éther libre, à condition d'utiliser les valeurs de K' déjà connues. La détermination de cette constante de basicité vis-à-vis du perchlorate d'acétyle peut se faire en mesurant le ralentissement de la vitesse de racémisation de l'acétate d'isobornyle en présence d'acide perchlorique et d'anhydride acétique (5)

Un exemple numérique est donné en partie expérimentale.

PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DES REACTIFS

A - Acide acétique

L'acide commercial,qui peut contenir des traces d'acide formique, est laissé pendant quelques jours sur permanganate de potassium. On distille ensuite en présence de pyroacétate de bore (7). Une série de tubes desséchants à chlorure de calcium et à anhydride phosphorique protège les arrivées d'air de la colonne. L'acide obtenu contient encore une certaine quantité d'eau évaluée par cryoscopie. On conserve uniquement les fractions qui fondent à une température supérieure à 16,50° (le point de fusion de l'acide acétique anhydre est F = 16,60°).

B - Solutions titrées d'acide perchlorique

Les solutions titrées sont obtenues en ajoutant le volume correspondant d'acide perchlorique R.P. à 65 % ou à 70 % dans l'acide acétique. On en détermine le titre au moyen de solutions titrées de phtalate acide de potassium obtenues par pesée du sel et dissolution dans l'acide acétique. L'indicateur coloré est le bleu de bromophénol. Les solutions d'acide perchlorique les plus couramment utilisées titrent environ 0,025 N ce qui correspond à environ 2,5 ml d'acide perchlorique à 65 % par litre. Cependant, pour des éthers peu réactifs, nous avons dû préparer des solutions N en acide perchlorique. Les solutions devant être rigoureusement anhydres (l'eau se comportant comme une base), on ajoute exactement la quantité nécessaire d'anhydride acétique pour compenser l'eau contenue dans l'acide perchlorique. L'hydratation de l'anhydride acétique est fortement exothermique. On laisse donc séjourner cette solution une nuit avant de compléter par de l'acide acétique.

C - Solutions titrées d'aniline

Elles servent à doser l'anhydride acétique consommé au cours

de la réaction. Les solutions les plus couramment utilisées titrent environ 0,025 N. On ajoute 2,5 ml d'aniline dans un litre d'acide acétique anhydre. Le titre de cette solution est déterminé par une solution titrée d'acide perchlorique, en présence de violet cristallisé. Le virage est atteint quand le colorant passe du bleu vert au vert franc.

Cette solution d'aniline se détitre avec le temps par formation d'acétanilide. Il est donc nécessaire de l'utiliser dans la journée et de la doser au moment de l'utilisation.

METHODE DE DETERMINATION DU DEGRE D'AVANCEMENT DE LA REACTION

A - Par dosage de l'anhydride acétique (réaction 2)

On dose l'anhydride acétique consommé au cours du temps

$ROR' + Ac_2O = AcOR + AcOR'$

Le principe de la méthode utilisée a déjà été donné par divers auteurs (8) (9). Nous l'avons appliqué de la manière suivante : dans un erlen-meyer, on verse 100 ml de mélange de coupure, constitué par une solution, préparée la veille, d'acide perchlorique et d'anhydride acétique dans l'acide acétique. Il est placé dans un bain à la température constante de 25°. Au temps zéro, on ajoute à cette solution une quantité pesée d'éther. A intervalles réguliers on prélève 1 ml du mélange, on l'ajoute à 20 ml d'une solution titrée d'aniline. L'anhydride acétique restant réagit avec l'aniline en donnant de l'acétanilide. Après 1 h, on dose l'aniline en excès par une solution titrée d'acide perchlorique.

B - Par dosage chromatographique (phase vapeur) des produits en réaction et des produits de la réaction

Cette méthode est utilisée pour la réaction 1 et pour la réaction 2 lorsque la coupure en présence d'anhydride acétique est lente et que la durée du dosage dépasse une journée.

A intervalles réguliers on prélève 5 ml de la solution que l'on ajoute à un mélange de glace, de 10 ml de lessive de soude concentrée et

de 5 ml d'éther. La phase éthérée est extraite, séchée sur sulfate de sodium ; on détermine ensuite, par CPV, la proportion d'éther et d'esters acétiques

EXEMPLES DE CALCUL DES CONSTANTES

Nous donnons un exemple pour chaque cas particulier. Tous les résultats correspondent à nos propres déterminations.

A - Détermination des constantes de la réaction du 1er type, k_1 et K.

Ether méthylique de l'alcool triméthyl-2,4,6 benzylique (préparation indiquée au chapitre 3).

La coupure est suivie par C.P.V. La loi de vitesse est donnée par l'équation (I). Sur le tableau 1, on a fait figurer les données expérimentales correspondant à deux déterminations. Pour chacune d'entre elles, on donne (a-x) ainsi que $\frac{V}{C}$ en fonction du temps. En traçant la courbe $\frac{V}{C}$ en fonction du temps, on peut extrapoler et obtenir $\frac{V_o}{C}$. La valeur de k_1 est déterminée par l'équation (II)

$$k_1 \, a = \frac{V_o}{C} \, (1 + Ka)$$

L'utilisation de la méthode des faisceaux permet d'obtenir k_1 et K.

TABLEAU 1

Détermination des constantes k_1 et K de l'éther méthylique de l'alcool triméthyl-2,4,6 benzylique, dans l'acide acétique à 25° C

1er dosage

Temps (secondes)	Rdt = $\frac{x}{a}$	a - x	$\frac{v}{c}$ moyen
0	0	0,0816	
600	0,249	0,0613	$5,46\ 10^{-3}$
1200	0,446	0,0454	$4,27\ 10^{-3}$
1800	0,561	0,0359	$2,55\ 10^{-3}$
2400	0,637	0,0295	$1,72\ 10^{-3}$
3000	0,695	0,0248	$1,26\ 10^{-3}$
3600	0,742	0,0210	$1,02\ 10^{-3}$
4200	0,775	0,0184	$2,70\ 10^{-3}$

$\frac{v_o}{c}$ extrapolé : $6,86\ 10^{-3}$
$c = 0,62\ 10^{-2}$ mole.l^{-1}
$a = 0,0816$ mole. l^{-1}

k_1 (K = 0) $k_1 = 0,084$
k_1 (K = 10) $k_1 = 0,153$

2ème dosage

0	0	0,288	
600	0,129	0,251	$15,10\ 10^{-3}$
1200	0,228	0,222	$11,82\ 10^{-3}$
1800	0,304	0,200	$8,57\ 10^{-3}$
2400	0,365	0,183	$6,94\ 10^{-3}$
3000	0,410	0,170	$5,31\ 10^{-3}$
3600	0,442	0,160	$4,08\ 10^{-3}$
4200	0,464	0,154	$2,45\ 10^{-3}$

$\frac{v_o}{c}$ extrapolé : $17,2\ 10^{-3}$
$c = 0,408\ 10^{-2}$ mole l^{-1}
$a = 0,288$ mole l^{-1}

k_1 (K = 0) $k_1 = 0,060$
k_1 (K = 10) $k_1 = 0,232$

d'où $K = 2,5\ l.mole^{-1}$

$k_1 = 0,10\ l.mole^{-1}s^{-1}$

CAS PARTICULIER DES FORTES CONCENTRATIONS EN ACIDE PERCHLORIQUE

Ether méthylique de l'alcool diméthyl-3,5 benzylique (préparation décrite au chapitre 3)

a) - Détermination de la constante de basicité vis-à-vis de l'acide perchlorique

On utilise le ralentissement de la vitesse de racémisation de l'acétate d'isobornyle actif, selon la méthode décrite en (5).

Les mesures ont été faites à l'aide de saccharimètre et à la température de 25° C. Les valeurs de α correspondent à des pourcentages en saccharose. On utilise des tubes de 10 cm séchés au préalable.

On prépare 20 ml de solution exactement environ 2×10^{-2} M, 0,5 ml d'acétate d'isobornyle et un poids d'éther, tel que $0,02 < a < 0,7$. On complète avec de l'acide acétique anhydre.

Un second tube est rempli avec une solution de composition analogue, mais sans éther. A partir des valeurs obtenues pour les pentes des droites Log α = f (t) on déduit K.

TABLEAU 2

Détermination de la constante de basicité K de l'éther méthylique de l'alcool diméthyl-3,5 benzylique (concentration a) vis-à-vis de l'acide perchlorique (concentration c) à 25° C.

a = 0 $c = 1,03.10^{-2} mole.l^{-1}$			$a = 0,075\ mole.l^{-1}$ $c = 1,03.10^{-2}\ mole.l^{-1}$		$K\ l.mole^{-1}$
t(mn)	α	-log|α|	α	-log|α|	
0	-9,9	-0,996	-10,3	-1,013	
5	-9,5	-0,978	- 9,9	-0,996	
15	-9,3	-0,969	- 9,6	-0,982	
30	-8,9	-0,950	- 9,3	-0,969	
45	-8,6	-0,935	- 9,0	-0,954	1,5
60	-8,4	-0,924	- 8,8	-0,944	
75	-8,0	-0,903	- 8,5	-0,929	
90	-7,7	-0,886	-8,2	-0,914	
105	-7,5	-0,875	- 8,0	-0,903	
120	-7,3	-0,863	- 7,7	-0,886	
150	-6,8	-0,832	- 7,2	-0,857	

b) TABLEAU 3

Détermination de la constante de vitesse d'acétolyse k_1 de l'éther méthylique de l'alcool di méthyl-3,5 benzylique, dans l'acide acétique à 25° C.

Temps (mn)	Rdt = $\frac{x}{a}$	$\frac{v}{c}$ moyen
45	0,085	$2,14\ 10^{-6}$
85	0,153	$1,71\ 10^{-6}$
150	0,209	$1,41\ 10^{-6}$
295	0,254	$1,13\ 10^{-6}$
335	0,296	$1,06\ 10^{-6}$
365	0,333	$0,93\ 10^{-6}$
395	0,368	$0,88\ 10^{-6}$
425	0,401	$0,83\ 10^{-6}$

$\frac{v_o}{c}$ extrapolé = $2,38\ 10^{-6}$

$c = 1$ mole.l^{-1}

$a = 0,0756$ mole.l^{-1}

Détermination de la quantité d'éther non protoné E au temps 0

$KE^2 + E\ (1 + K\ (c-a)) - a = 0$

$K = 1,5$ l.mole^{-1}

La racine positive de l'équation du second degré est :

$E = 0,037$ mole.l^{-1}

or $\frac{v_o}{c} = \frac{k_1 E}{1+KE}$ d'où $k_1 = \frac{v_o}{c}\ (\frac{1}{E} + K)$

ce qui nous donne : $k_1 = 8,0\ 10^{-5}$ l.mole^{-1}s^{-1}

B - Détermination des constantes de la réaction du 2ème type k_2 et K'

En présence d'anhydride acétique, les deux mécanismes se superposent. Le plus souvent, on peut négliger l'acétolyse de constante

k_1, lors de la détermination de k_2, en raison du rapport des vitesses. C'est le cas observé pour l'éther méthylique de l'alcool méthyl-3 benzylique (préparation indiquée au chapitre 3).

On utilise l'équation de vitesse intégrée (IV)

$$y = k_2\ ct = \frac{2,3}{b-a} \log \frac{a}{b}\frac{b-x}{a-x} + 2,3\ K_1 \log \frac{a}{a-x} + 2,3\ K \log \frac{b}{b-x} + K'K_1x$$

avec $K_1 = 24\ l.mole^{-1}$

k_1 et K ont été déterminées selon les méthodes décrites au paragraphe précédent.

TABLEAU 4

Détermination des constantes k_2 et K' de l'éther de l'alcool méthyl-3 benzylique, dans l'acide acétique à 25° C.

$k_1 = 3.10^{-5}\ l.mole^{-1}s^{-1}$ $\quad$ $K = 1\ l.mole^{-1}$

1er dosage

Temps (secondes)	Rdt $\frac{x}{a}$	Y (0) K' = 0	Y (10) K' = 10
300	0,071	4,34	8,10
600	0,154	9,43	16,88
900	0,225	13,78	23,82
1200	0,324	19,88	32,99
1500	0,366	22,53	36,98
1800	0,522	32,10	49,56
2100	0,585	35,99	54,46
2400	0,714	43,97	64,11
2700	0,657	40,45	59,91
	k_2	5,97	9,12

Concentrations initiales $a = 0,104\ mole.l^{-1}$

$b = 0,437\ mole.l^{-1}$

$c = 2,74\ 10^{-3}\ mole.l^{-1}$

2ème dosage

Temps (secondes)	Rdt $\frac{x}{a}$	Y (0) K' = 0	Y (10) K' = 10
300	0,118	7,20	15,35
600	0,191	11,67	23,87
900	0,262	15,97	31,51
1200	0,311	18,89	36,45
1500	0,409	24,65	45,57
1800	0,505	30,26	53,86
2100	0,630	37,49	64,31
	k_2	5,83	10,11

Concentrations initiales $a = 0{,}143$ mole.l^{-1}

$b = 0{,}468$ mole.l^{-1}

$c = 2{,}74\ 10^{-3}$ mole.l^{-1}

d'où $K' = 21.$ mole^{-1}

$k_2 = 6{,}6\ l^2$ mole$^{-2}s^{-1}$

La comparaison des vitesses initiales pour les deux acétolyses nous donne

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2 b} = \frac{3.10^{-5}}{6{,}6 \times 0{,}468} = 10^{-5}$$

Ce rapport indique que le mécanisme du second ordre est nettement prépondérant. Nous pouvons donc négliger l'acétolyse de constante k_1 devant celle de constante k_2.

Ceci n'est pas une règle générale. Pour certains éthers les constantes k_1 et k_2 sont du même ordre de grandeur.

Dans ces conditions, il faut résoudre l'équation (V)

$$v = \frac{k_1 (a-x) c + k_2 (a-x) (b-x) c}{1 + K (a-x) + K_1 (b-x) + K'K_1 (a-x) (b-x)}$$

$K_1 = 24\ l.mole^{-1}$

k_1 et K' ont été déterminées antérieurement.

En prenant deux jeux de valeurs de v, a, b, c, x on peut trouver les constantes k_2 et K'. On calcule la vitesse pour un intervalle de rendement. En fait, on détermine la concentration moyenne sur l'intervalle considéré à partir des courbes de rendement p en fonction du temps

$$vm = a\,\frac{p_2-p_1}{t_2-t_1} \text{ et } xm = a\,\frac{p_2-p_1}{2}$$

Les résultats obtenus varient un peu selon l'intervalle de rendemen choisi. La meilleure valeur serait obtenue en utilisant la tangente à l'origine. Mais l'erreur expérimentale est plus importante. L'intervalle de 20 à 30 % semble convenable.

Ether méthylique du méthyl-2 adamantanol-2 (préparation indiquée au chapitre 5).

On donne dans le tableau 5 le rendement en fonction du temps pour deux dosages. A partir des courbes de rendement, on détermine vm et xm dans les intervalles 20-30 %.

$K = 3\ l.mole^{-1}$ $\qquad k_1 = 0{,}4\ l.mole^{-1}s^{-1}$

TABLEAU 5

1er dosage		2ème dosage	
a = 0,360 b = 0,452 c = 0,00267		a = 0,287 b = 0,438 c = 0,00275	
t (secondes)	$p = \frac{x}{a}$	t (secondes)	$p = \frac{x}{a}$
0	0	0	0
300	0,125	300	0,172
600	0,229	600	0,247
900	0,319	900	0,327
1200	0,352	1200	0,404
1500	0,433	1500	0,477
1800	0,496	1800	0,535
2100	0,534	2100	0,584
2400	0,575	2400	0,637
2700	0,619	2700	0,675
3000	0,640	3000	0,705

xm = 0,090
a-xm = 0,270
vm = 0,00009474
b-xm = 0,362

xm = 0,072
a-xm = 0,215
vm = 0,00007579
b-xm = 0,326

d'où $K' = 3,1\ l.mole^{-1}$

$k_2 = 6,2\ l^2 mole^{-2} s^{-1}$

CAS PARTICULIER DES FORTES CONCENTRATIONS EN REACTIF DE COUPURE

Ether méthylique du butanol-1 (préparation indiquée au chapitre 5)

Les constantes de basicité K et K' sont déterminées par le ralentissement de la racémisation de l'acétate d'isobornyle actif (en présence d'acide perchlorique pour K, en présence d'acide perchlorique et d'anhydride acétique pour K'). La méthode décrite pour la détermination de K est applicable en présence d'anhydride acétique (5).

$K = 0,9\ l.mole^{-1}$

$K' = 0,9\ l.mole^{-1}$

$a = 0,060\ mole\ l^{-1}$

$b = 0,700\ mole\ l^{-1}$

$c = 0,500\ mole\ l^{-1}$

En l'absence d'éther, la proportion d'acide perchlorique transformé en perchlorate d'acétyle est donnée par la relation

$$K_1 = \frac{(AcOClO_3)}{(Ac_2O)\ (HClO_4)} = \frac{(X)}{(b - X)\ (c - X)}$$

soit $K_1X^2 - X(K_1\ (b + c) + 1) + K_1\ bc = 0$

$24X^2 - 29,8\ X + 8,4 = 0$

La racine utilisable de cette équation est $X = 0,433$

La quantité d'acide perchlorique libre est donc ,

$c' = 0,067\ mole.l^{-1}$

En présence d'éther l'équilibre est déplacé en raison de la consommation d'anhydride acétique. Toutefois au temps t = 0

$a = E + KE\ (HClO_4) + K'E\ (AcOClO_3)$

$$a = E + \frac{KEc'}{1+KE} + \frac{K'EX}{1+K'E}$$

soit $KK'E^3 + E^2 (K + K' + KK' (c' + X - a)) + E(1 + Kc' + K'X - a (K + K')) - a = 0$

soit $0,81 E^3 + 2,16 E^2 + 1,34 E - 0,060 = 0$

La résolution graphique de cette équation nous donne

$E = 0,042$ mole l^{-1}

La méthode de détermination est ensuite celle décrite pour l'acétolyse du premier type, en présence de fortes concentrations en acide perchlorique.

TABLEAU 6

Détermination de la constante k_2 de vitesse d'acétolyse de l'éther méthylique du butanol-1 à 25° C

Temps (heures)	Rdt $\frac{x}{a}$	v moyen
20	0,72	$0,60\ 10^{-7}$
40	0,132	0,50 "
60	0,182	0,40 "
80	0,226	0,37 "
100	0,265	0,32 "
120	0,300	0,28 "

v_o extrapolé $= 0,66.10^{-7}$

La réaction étant catalysée uniquement par le perchlorate d'acétyle, la vitesse initiale est de la forme :

$$v_o = \frac{k_2 (X) E}{1 + K'E}$$

d'où $k_2 = 0,8\ 10^{-4}\ l^2$ mole^{-2} s^{-1}.

B I B L I O G R A P H I E

1) - A.M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT, S. COFFI-NKETSIA, J. DAUSQUE, A. KERGOMARD J.M. RONDIER et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr., 95 (1966)

2) - S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr., 2788 (1967)

3) - A.M. AVEDIKIAN et A. KERGOMARD, Tetrahedron Letters, 2.315 (1970)

4) - A.M. AVEDIKIAN, S. COFFI-NKETSIA et A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître)

5) - A.M. AVEDIKIAN et A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr., (à paraître)

6) - A.M. AVEDIKIAN et A. COMMEYRAS, Bull. Soc. Chim. Fr., 1258 (1970)

7) - C.R. ALLEN et P.G. WRIGHT, J. chem. Educ., 5, 251 (1964)

8) - M.N. DAR, J. Indian. chem. Soc., 34, 248 (1957)

9) - G. PARRANAVO, Chim. anal., 31, 13, (1953)

CHAPITRE 2

LE PROBLEME DES CARBONIUM
CORRELATIONS DE HAMMETT ET REACTIVITE EN TETE DE PONT

Au cours de l'établissement des équations cinétiques, nous avons admis que les oxonium $R-\overset{+}{\underset{Ac}{O}}-R'$, ClO_4^- et $R-\overset{+}{\underset{H}{O}}-R'$,$ClO_4^-$ se coupaient en donnant un carbonium R^+ et une molécule d'acétate AcOR'.

Cette hypothèse demande évidemment à être vérifiée, car on pourrait aussi envisager, par exemple, une attaque directe de l'atome de carbone du groupement R ou R' de l'éther transformé en oxonium par une molécule de solvant suivant une réaction S_N2. L'étude de la réaction sur les éthers d'alcools benzyliques substitués nous a paru intéressante pour obtenir des indications à ce sujet.

De nombreux auteurs ont, en effet, étudié les réactions de substitution nucléophile sur des dérivés benzyliques en plaçant des substituants en *méta* ou *para* sur les noyaux benzéniques, en particulier, en utilisant l'équation de HAMMETT (1) $\log \frac{k}{k^o} = \rho\sigma$

où k désigne la constante de vitesse du dérivé substitué

k^o constante de vitesse du dérivé non substitué

ρ la constante de réaction

σ le coefficient de HAMMETT, particulier à chaque substituant.

Les substituants affectent la réactivité des composés étudiés de manière différente suivant le type de réaction . Ainsi dans les réactions bimoléculaires des dérivés benzyliques les substituants qui augmentent la densité électronique du noyau benzénique (σ positif : substituant nitro en *para*,halogéno en *méta* et *para*) augmentent la réactivité et ceux qui diminuent cette densité (σ négatif : méthyle en *para*) ont un effet analogue (2). C'est le cas, par exemple, pour la réaction des ions bromures radioactifs sur les bromures de benzyle substitués. SUGDEN et WILLIS (3) ont en effet obtenu les résultats suivants :

$\log \frac{k}{k^o} = 6,2$ pour le dérivé substitué par un groupement méthoxy (σ négatif)

$\log \frac{k}{k_o}$ = 11,2 pour le dérivé substitué par un groupement nitro (σ positif)

La courbe de $\log \frac{k}{k_o}$ en fonction de σ n'est pas une droite. De plus, elle passe par un minimum pour le produit non substitué.

Ce phénomène ne se retrouve pas dans les réactions S_N1. Cependant BROWN et OKAMOTO (4) (5) ont remarqué que les coefficients σ donnés par HAMMETT, ne peuvent pas être utilisés. La linéarité est bonne pour les substituants situés en *méta* et pour les substituants placés en *para* et attirant les électrons (Cl, Br). Mais les substituants donneurs d'électrons, comme le groupement *para* méthoxy, subissent une forte déviation et sont situés au-dessus de la droite. Cette déviation correspond à une exaltation de la réactivité due à une conjugaison entre le substituant et le carbone benzylique appauvri en électrons au cours de la réaction de solvolyse. BROWN et OKAMOTO (4) ont défini les coefficients σ^+ utilisables dans une équation de HAMMETT et donnant une corrélation satisfaisante pour tous les substituants, pour les réactions dites électrophiles comprenant entre autres, les réactions de solvolyse sur des atomes de carbone reliés à un ou plusieurs noyaux benzéniques.

L'importance de la valeur absolue de la constante de réaction ρ traduit la sensibilité de la réaction aux variations de densité électronique. Les réactions S_N1 étant fortement influencées par ces variations, la constante ρ a une valeur absolue relativement élevée. Le signe de cette constante indique la variation de la vitesse avec l'affinité du substituant pour les électrons. Une valeur négative de ρ signifie que la réaction est favorisée par les substituants repoussant les électrons (c'est-à-dire ayant un σ^+ négatif).

Dans le cas des solvolyses, BROWN et OKAMOTO (4), utilisant les valeurs de σ^+ dans des réactions déjà étudiées (5)(6)(7)(8)(9) trouvent les valeurs de ρ variant de -4,06 à -4,62 pour des solvolyses de chlorures de benzyle ou de benzhydrile. Pour l'acétolyse des tosylates de benzyle, BROWN et coll. (10) ont obtenu une constante ρ = -6,14. La valeur élevée de la constante de réaction indique une grande sensibilité à l'influence des substituants.

Au contraire, pour des réactions du type S_N2 sur des produits benzyliques et benzhydriliques, l'influence des substituants est faible. Au cours de l'étude de la réaction des chlorures de benzyle, portant seulement des substituants à σ positifs, avec des ions iodures, en solution dans l'acétone, BENNETT et JONES (11) trouvent une constante de réaction faible (+ 0,785).

Nous voyons donc que l'effet des substituants n'est pas le même suivant le type de réaction S_N1 ou S_N2.

Si, dans le cas de la coupure des éthers d'alcools benzyliques, l'hypothèse de la réaction par l'intermédiaire d'un ion carbonium correspond à la réalité, nous devons avoir une variation linéaire des constantes de vitesse correspondant aux divers substituants en fonction des constantes σ^+. La constante de réaction doit être négative et de valeur absolue élevée.

Nous avons donc étudié l'influence des substituants sur la constante de vitesse d'acétolyse d'éthers méthyliques d'alcools benzyliques substitués au cours des deux types d'acétolyse. Nous pouvions espérer ainsi obtenir des renseignements sur les types d'acétolyses étudiés.

ACETOLYSE CATALYSEE PAR L'ACIDE PERCHLORIQUE

Nous avons déterminé les constantes k_1 de vitesse d'acétolyse et les constantes de basicité K, vis-à-vis de l'acide perchlorique, d'éthers méthyliques de 5 alcools benzyliques non substitué ou substitués par des groupements méthyle ou méthoxy.

Les constantes de basicité K correspondent à l'équilibre

$$ROR' + HClO_4 \rightleftharpoons ROR'H^+, ClO_4^-$$

Leurs valeurs sont données dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Constantes k_1 de vitesse d'acétolyse et constantes de basicité K vis-à-vis de l'acide perchlorique de divers éthers méthylbenzyliques dans l'acide acétique à 25° C.

$X-C_6H_4-CH_2-O-CH_3$

X	K $l.mole^{-1}$	k_1 $l.mole^{-1}s^{-1}$	log k_1	σ	σ^+
Méthoxy-4	18,5	1,55	0,190	- 0,268	- 0,778
Méthyl-4	1,2	8.10^{-4}	- 3,097	- 0,170	- 0,311
Diméthyl-3,5	1,5	$7,5.10^{-5}$	- 4,125	- 0,138	- 0,132
Méthyl-3	1,0	$3,0.10^{-5}$	- 4,523	- 0,069	- 0,066
H	0,7	8.10^{-6}	- 5,097	0	0

On peut signaler dans un domaine voisin la corrélation mise en évidence pour des benzylamines substituées en *para* et en *méta* (12), avec les coefficients σ° de TAFT tenant compte uniquement des effets inductifs.

Par contre, nous n'avons trouvé aucune corrélation satisfaisante pour les constantes K des éthers benzyliques, ce qui peut paraître étonnant.

Quelques explications peuvent être avancées. On doit admettre l'existence de deux centres basiques dans les benzylamines et dans les éthers benzyliques : d'une part, le noyau aromatique, d'autre part l'atome d'azote ou d'oxygène pour les deux groupes de composés. Dans le cas des benzylamines, l'atome d'azote est certainement beaucoup plus basique que le noyau aromatique . Dans le cas des éthers benzyliques, la prépondérance de l'atome d'oxygène est beaucoup moins évidente.

De plus, les constantes K sont sujettes à des variations relativement faibles d'un éther à l'autre et le mode de détermination est facilement entaché d'erreurs. Aussi les différences entre les constantes K ne sont peut-être pas très significatives.

Dans le tableau 1, on a également donné les valeurs des constante de vitesse k_1, les coefficients σ et σ^+ correspondant à chaque substituant. A partir de ces constantes de vitesse, nous avons étudié l'application des lois de HAMMETT.

Si nous utilisons les constantes σ (13) la loi ne s'applique pas. Le point correspondant au substituant méthoxy, en particulier, est fortement dévié vers le haut.

L'utilisation des constantes σ^+ de BROWN et OKAMOTO (5) nous donne des points bien alignés. Le calcul des différents paramètres en utilisant la méthode des moindres carrés nous a fourni les résultats suivants :

constante de réaction	$\rho = -6,4$
coefficient de corrélation	$r = 0,954$
écart moyen	$s = 0,281$
erreur absolue sur ρ	$s\rho = 0,720$
k_1° calculé pour N = 5 éthers	$k_1^{\circ} = 10^{-5}$ l.mole^{-1}s^{-1}

Le coefficient r indique une assez bonne corrélation. L'erreur absolue sur ρ est assez importante. Les déterminations des constantes de vitesse d'acétolyse sont peu précises lorsque celles-ci sont faibles, en raison de la durée du dosage et du vieillissement des solutions.

La constante de réaction est élevée, en valeur absolue. L'acétolyse en présence d'acide perchlorique est très sensible à l'influence des substituants. Elle est comparable à une réaction de solvolyse classique.

Bien que nous disposions seulement de la partie de la courbe correspondant à des σ négatifs, la grande valeur absolue de la constante de réaction ρ correspond bien à celle d'une réaction de solvolyse.

Avant d'adopter cette conclusion, il nous faut cependant préciser la signification des constantes expérimentales k_1, en rappelant le mécanisme proposé :

le premier stade correspondant à la formation du complexe oxonium entre l'éther et l'acide perchlorique, suivant un équilibre de constante K. Soit (X) sa concentration.

le deuxième stade est la coupure de l'oxonium, réaction lente de constante de vitesse k', fournissant un ester acétique et un carbonium.

Cette réaction contrôle la vitesse. On a

$$v = k' \, (X)$$

$$(X) = K \, (ROR') \, (\text{[redacted]}) \, (HClO_4) = K \, (a-x) \, (\text{[redacted]}) \, c$$

$$v = k' \, K \, (a-x) \, (\text{[redacted]}) \, c$$

On a donc

$$k_1 = k' \, K$$

Les variations de k_1 traduisent donc à la fois celles de k' et de K.

$$\log k_1 / k_1^{o} = \log K / \log K^{o} + \log k' / k'^{o}$$

L'assimilation de la réaction de coupure des éthers, dans les conditions étudiées, à une réaction de solvolyse ordinaire ne poserait aucune question si les variations de k_1 traduisaient uniquement celles de k'.

Nous avons remarqué que les constantes K varient peu d'un éther à l'autre. Ainsi les variations de K/K° sont faibles et les variations de k_1 traduisent surtout celles de k', sauf pour l'éther substitué par un groupement méthoxy en *para* dont la constante de basicité K est particulièremant élevée.

Nous pouvons aussi d'un autre point de vue comparer la réaction d'acétolyse des éthers avec les réactions de solvolyse d'un halogénure. Nous avons envisagé deux stades principaux dans la coupure des éthers, la formation d'un complexe de type acide-base entre l'acide perchlorique et l'éther, puis la coupure de ce complexe.

On pourrait retrouver ces deux stades dans la solvolyse d'un halogénure. Le premier serait (14) la solvatation spécifique de la molécule par liaison hydrogène entre l'atome d'halogène et le solvant. On a donc encore une réaction entre un donneur et un accepteur, mais le complexe formé est certainement moins fortement associé que celui envisagé dans la réaction d'acétolyse des éthers, le deuxième stade serait alors la coupure de l'halogénure solvaté analogue à celle du complexe éther-acide perchlorique.

On pourrait pousser plus loin la comparaison au point de vue cinétique. Le premier stade donnerait lieu à un équilibre de constante K_s

$$R - X + H - OR' \rightleftharpoons R - X \ldots H - OR'$$

La constante ainsi définie pourrait varier avec les groupements R. L'halogénure solvaté donnerait alors la réaction lente de constante de vitesse k''

$$R - X \ldots H - OR' \longrightarrow R^+ + X^- \ldots HOR$$

La constante de la vitesse expérimentale serait alors

$$k = K_s\, k''$$

C'est cette constante globale analogue à notre constante k_1 qui définit la vitesse de solvolyse.

Ainsi les constantes de vitesse k_1 ne varient pas en fonction des substituants du noyau benzénique comme celles d'une réaction S_N2. Par contre elles varient exactement comme celles d'une réaction de solvolyse.

ACETOLYSE CATALYSEE PAR LE PERCHLORATE D'ACETYLE

Dans ce cas nous avons personnellement étudié l'acétolyse des éthers méthyliques des alcools méthyl-3 et diméthyl-3,5 benzyliques.Les autres éthers ont été étudiés par CHAPUT (15). Pour l'étude de l'acétolyse du premier type, il s'agissait d'un travail entièrement personnel.

Nous disposons pour cette seconde étude des éthers précédents et d'éthers portant des substituants dont les σ sont positifs : fluor, chlore et brome. Nous n'avons pas pu déterminer la constante k_2 pour l'éther substitué par un groupement méthoxy. En effet, en présence de perchlorate d'acétyle, on obtient des polymères et il n'est pas possible de tenir compte de la valeur obtenue.

Les différents résultats sont présentés dans le tableau 2.

Les constantes de basicité K' correspondent à l'équilibre

$$ROR' + AcOClO_3 \rightleftharpoons ROR'\ \overset{+}{Ac},\ ClO_4^-$$

Leurs valeurs sont données dans le tableau 2. Elles varient peu d'un éther à l'autre comme dans le cas précédent.

Nous avons également étudié l'application des lois de HAMMETT aux constantes de vitesse k_2. Le calcul des différents paramètres, en utilisant la méthode des moindres carrés, nous a fourni les résultats suivants :

constante de réaction	$\rho = -3,9$
coefficient de corrélation	$r = 0,984$
écart moyen	$s = 0,0014$
erreur absolue sur ρ	$s\rho = 0,098$
k_2^o calculé	$k_2^o = 2,8\ l^2\ mole^{-2}\ s^{-1}$

Le coefficient r indique une bonne corrélation. L'erreur sur ρ est faible. La précision des déterminations cinétiques est bien meilleure pour cette acétolyse rapide.

La constante de réaction ρ est moins élevée que dans l'acétolyse du premier type. Le perchlorate d'acétyle est un réactif de coupure

TABLEAU 2

Constantes k_2 de vitesse d'acétolyse et constantes de basicité K et K' vis-à-vis de l'acide perchlorique et du perchlorate d'acétyle de divers éthers méthyl-benzyliques dans l'acide acétique à 25° C.

$X\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2OCH_3$

X	K $l.mole^{-1}$	K' $l.mole^{-1}$	k_2 $l^2mole^{-2}s^{-1}$	log k_2	σ	σ^+
éthyl-4	1,2	5	37	1,568	- 0,170	- 0,311
éthyl-3,5	1,5	3	13	1,114	- 0,139	- 0,132
luoro-4	1,5	5	4,1	0,613	+ 0,062	- 0,073
éthyl-3	1,0	2	6,6	0,820	- 0,069	- 0,066
	0,7	4	3,3	0,518	0	0
hloro-4	1,0	4	1	0	+ 0,227	0,114
romo-4	1,2	2,5	0,6	- 0,222	+ 0,232	0,150

beaucoup plus puissant que l'acide perchlorique. La fonction éther est "arrachée", un peu comme l'est la fonction amine dans une réaction de désamination nitreuse. Il semble donc normal que l'acétolyse du deuxième type soit moins sensible à l'influence des substituants.

La signification des constantes expérimentales k_2 peut être précisée. Cette acétolyse comporte un stade de plus, correspondant à la formation du perchlorate d'acétyle, suivant l'équilibre de constante K_1.

Le deuxième stade correspondant à la formation de l'oxonium (équilibre de constante K') et le troisième à la coupure de cet oxonium (réaction lente de vitesse k_3) on a donc :

$$k_2 = K_1 \, K' \, k_3$$

K_1 est identique pour tous les éthers étudiés. Les variations de k_2 traduisent donc celles de K' et k_3. K' variant peu d'un éther à l'autre, les variations de k_2 traduisent surtout celles de k_3. Donc ce second type d'acétolyse peut-être assimilé à une réaction de solvolyse, comme le premier type.

Nous admettons par conséquent le passage par un carbonium. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par d'autres faits expérimentaux.

REACTIVITE EN TETE DE PONT

La planéité du système carboné trigonal a toujours été considérée comme une condition nécessaire à la formation de l'ion carbonium. C'est ainsi que, le premier, BARTLETT (16) a expliqué la très lente solvolyse du chlorure d'apocamphyle par la grande difficulté de déformation du squelette bicyclique devant aboutir à la planéité en tête de pont. Il nous a donc paru intéressant d'étudier des éthers bicycliques avec la fonction éther en tête de pont; nous avons choisi les éthers éthyliques du diméthyl-7,7 norbornanol-1 1 et du méthyl-4 bicyclo(2.2.2.) octanol-1 2.

Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus pour la solvolyse de bromures par différents auteurs (17), nous donnons dans le tableau 3 les constantes de vitesse de solvolyse relatives de divers bromures. La vitesse pour le dérivé bornylique 3 est beaucoup plus faible que celle du dérivé du bicyclo(2.2.2) octane 4. On peut l'expliquer par la rigidité

beaucoup plus grande du premier squelette.

Dans le tableau 4, nous donnons les constantes déterminées par nous, au cours des réactions d'acétolyse de quelques éthers.

Ces constantes appellent les commentaires suivants :

Le rapport entre les constantes k_2 de vitesse d'acétolyse du deuxième type (catalysée par le perchlorate d'acétyle) des éthers du diméthyl-7,7 norbornanol-1 1 et du *ter*-butanol est de $3,4.10^{-5}$, alors que le rapport entre les constantes de vitesse de solvolyse des bromures de norbornyle et de *ter*-butyle est de 10^{-13}. On constate par conséquent une valeur anormalement élevée de la constante k_2 pour l'éther 1. Elle peut s'expliquer partiellement par l'existence d'un phénomène d'encombrement stérique qui limite la vitesse de l'éther du *ter*-butanol (ce problème fait l'objet du prochain chapitre). Mais ce facteur correspond à 3 puissances de 10 environ ce qui laisserait prévoir une vitesse k_2 relative pour l'éther d'environ $10^{-5} \times 10^{-3}$ soit 10^{-8}. Cette valeur est encore très inférieure à la vitesse relative de 10^{-13} observée dans l'éthanolyse des bromures. Mais par ailleurs, la vitesse d'acétolyse de l'éther 1 est égale à celle obtenue pour l'éther éthylique du *n*-butanol. L'hypothèse la plus vraisemblable est donc celle d'une coupure de l'éther du côté du groupement éthyle.

Pour l'éther du méthyl-4 bicyclo(2.2.2) octanol-1 2, la constante k_2 est égale à $0,13\ l.^2 mole.^{-2}\ s^{-1}$. Dans ce cas la coupure n'a certainement pas lieu du côté éthyle, mais du côté bicyclo(2.2.2) octyle. La déformation du squelette bicyclique afin de former le carbonium en tête de pont est beaucoup moins importante que dans le cas précédent. La comparaison des constantes k_2 de cet éther et de celui du *ter*-butanol nous donne un rapport de $2,2.10^{-2}$. Cette valeur particulièrement élevée s'explique aussi vraisemblablement par l'existence d'un encombrement stérique pour l'éther du *ter*-butanol (ce phénomène affecte aussi les éthers en tête de pont, mais, leurs vitesses étant déjà faibles, le ralentissement est moins important).

D'autre part, l'effet inductif du groupement méthyle en position 4 intervient également pour accélerer l'acétolyse de 2. Ce groupement méthyle n'existe pas dans le bromure de référence dont la vitesse est donnée sur le tableau 3.

TABLEAU 3

Constantes de vitesse de solvolyse relatives de divers bromures dans l'éthanol à 80 %, à 25° C (17)

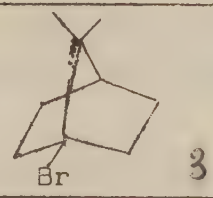
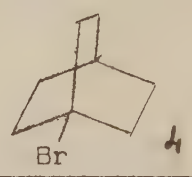
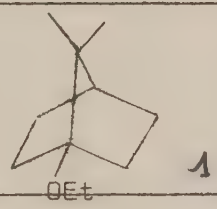
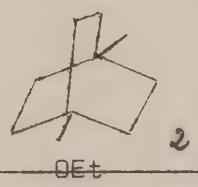
	t-Bu-Br	 3	 4
k relative	1	10^{-13}	10^{-6}

TABLEAU 4

Constantes de vitesse d'acétolyse k_1 et k_2, constantes relatives, constantes de basicité K et K' vis-à-vis de l'acide perchlorique et du perchlorate d'acétyle, de divers éthers à 25° C.

	t-Bu-OEt	 1	 2	*n*-Bu-OEt
k_1 $l.mole^{-1}s^{-1}$	0,04		7.10^{-6}	
k_1 relative	1		$1,75.10^{-4}$	
K $l.mole^{-1}$	1,5	1,5	1,5	0,15
k_2 $l^2\ mole^{-2}s^{-1}$	5,8	2.10^{-4}	0,13	2.10^{-4}
k_2 relative	1	$3,4.10^{-5}$	$2,2.10^{-2}$	$3,4.10^{-5}$
K' $l.mole^{-1}$	3,5	1,5	4	0,9

L'éther du méthyl-4 bicyclo(2.2.) octanol-1 se coupant beaucoup plus rapidement que l'éther du diméthyl-7,7 norbornanol-1 1, il nous a paru possible et intéressant de déterminer sa constante k_1 de vitesse d'acétolyse, catalysée par l'acide perchlorique. Le rapport des constantes k_1 entre l'éther du méthyl-4 bicyclo(2.2.2) octanol-1 et l'éther du *ter*-butanol est égal à $1,75.10^{-4}$. Pour les solvolyses des bromures de bicyclo(2.2.2) octyle 4, on trouve un rapport de 10^{-6}. La réactivité relative de l'éther 2 serait donc 175 fois plus forte que celle du bromure 4. On peut admettre qu'une partie de cet effet est dué à l'effet inductif du groupement méthyle.

La réactivité de ces différents éthers a mis en évidence un problème spécifique des solvolyses des éthers dissymétriques ROR', celui du côté de la coupure. En effet, la coupure se fait d'un côté ou de l'autre de l'atome d'oxygène, selon la nature de R et R' et la stabilité du carbonium correspondant. Pour les éthers d'alcools benzyliques, on a toujours admis implicitement que la coupure n'avait pas lieu du côté du groupement méthyle. Pour les éthers en tête de pont que nous avons étudiés, nous avons pu préciser le côté de la coupure, différent dans les deux cas.

METHODE DES MOINDRES CARRES

On pose $y = \log k$

$x = \sigma +$

L'équation de HAMMETT s'écrit :

$Y = \rho x + y_o$

On pose $\Sigma X^2 = \Sigma x^2 - \frac{1}{N} (\Sigma x)^2$

$\Sigma XY = \Sigma xy - \frac{1}{N} \Sigma x . \Sigma y$

$\Sigma Y^2 = \Sigma y^2 - \frac{1}{N} (\Sigma y)^2$

1) la pente de la droite est :

$$\rho = \frac{\Sigma XY}{\Sigma X^2}$$

2) le coefficient de corrélation :

$$r = \frac{\Sigma XY}{\sqrt{\Sigma X^2 \Sigma Y^2}}$$

JAFFE donne les limites généralement admises qui permettent de considérer la loi comme vérifiée. Si tous les points sont rigoureusement alignés, on obtient un coefficient de corrélation égal à 1.

si $r > 0,99$ la vérification est excellente

si $0,99 > r > 0,95$, elle est bonne.

3) l'écart moyen s

$$s = \frac{\Sigma Y^2 - (\Sigma XY)^2/\Sigma X^2}{N - 2}$$

Pour $|\rho| > 3$, la loi est vérifiée si $s < 0,3$

4) l'erreur absolue quadratique moyenne sur ρ

$$s\rho = \frac{s}{\Sigma X^2}$$

5) la valeur calculée de l'ordonnée à l'origine de la droite

$$\log k^o = \frac{\Sigma Y}{N} - \frac{\rho \Sigma x}{N}$$

PARTIE EXPERIMENTALE

Le chapitre 1 donne toutes les précisions relatives à l'acide acétique, aux solutions titrées d'acide perchlorique, ainsi qu'aux méthodes de détermination du degré d'avancement de la réaction.

PREPARATION DES ETHERS

Tous les éthers d'alcools benzyliques ont été préparés par action du méthylate de sodium en solution méthanolique sur les dérivés chlorés ou bromés correspondants.

Le chlorure de benzyle est commercial.

Les bromures de benzyle substitués par un méthyle en *para* et *méta* ou par deux méthyle en *méta* ont été préparés par action du brome respectivement sur les *para* et *méta* xylènes et le mésitylène bouillants.

Le chlorure de *para*-méthoxybenzyle a été obtenu par action du chlorure de thionyle sur l'alcool anisique, à l'ébullition.

L'éther éthylique du diméthyl-7,7 norbornanol-1 a été préparé à partir de l'acide camphre-sulfonique.

Les étapes successives sont les suivantes :

a) - passage au chlorure d'acide, selon BARTLETT et KNOX (18a)

b) - oxydation en acide oxo-2 apocamphane-1 carboxylique, selon BARTLETT et KNOX (18b)

c) - réduction en acide apocamphane-1 carboxylique, d'après HUANG-MINLON (19)

d) - préparation de l'amide correspondant, selon BARTLETT et KNOX (19)

e) - passage au carbamate de méthyle (19)

f) - préparation de l'amino-1 apocamphane (19)

g) - passage à l'alcool correspondant (19)

h) - préparation de l'acétate, par action de l'anhydride acétique

i) - réduction en éther éthylique, selon PETIT et KASTURI (20)

L'éther éthylique du méthyl-4 bicyclo(2.2.2) octanol-1 a été obtenu de la façon suivante :

a) - préparation du 4-acétyl 4-méthylpimélonitrile, selon BRUSON et RIENER (21)

b) - passage à l'acide correspondant (21)

c) - préparation de la méthyl-1 acétyl-1 cyclohexanone selon JULIA et GUEREMY (22)

d) - passage à la méthyl-1 hydroxy-4 bicyclo(2.2.1) octanone-2, selon COLONGE et VUILLEMET (23)

e) - réduction en méthyl-4 bicyclo(2.2.2) octanol-1 d'après HUANG-MINLON (19)

f) - préparation de l'acétate

g) - réduction en éther éthylique d'après PETIT et KASTURI (19)

L'éther éthylique du *ter*-butanol a été obtenu par addition d'isobutylène en présence d'acide sulfurique, sur l'alcool *ter*-butylique (en autoclave à 100° pendant 12 heures).

L'éther éthylique du *n*-butanol est commercial.

PREPARATION DES ESTERS ACETIQUES

Ils ont été obtenus par action de l'anhydride acétique sur les alcools correspondants

TABLEAU 5

Constantes physiques de divers éthers et esters acétiques

a)

$X-C_6H_4-CH_2-OCH_3$	Constantes physiques Exp.	Constantes physiques Litt.	Analyse
H	Eb_{16} = 60-61° d_4^{20} = 0,966 n_D^{20} = 1,5022	Eb_{760} = 170,5° d_4^{20} = 0,9634 n_D^{20} = 1,5022 (24)	
Méthyl-4	Eb_{22} = 84-86° d_4^{20} = 0,963 n_D^{20} = 1,5130	Eb_{20} = 84° n_D^{25} = 1,4990 (25)	
Méthyl-3	Eb_{16} = 83,5° d_4^{22} = 0,954 n_D^{20} = 1,5017		$C_9H_{12}O$ Calc % C 79,37 H 8,88 Tr 79,30 8,80
Méthoxy-4	Eb_{11} = 107-109° d_4^{20} = 1,030 n_D^{20} = 1,5100	Eb_{30} = 125° n_D^{20} = 1,5107 (25)	
Diméthyl-3,5	Eb_{10} = 88,5° $d_4^{17°5}$ = 0,9541 n_D^{22} = 1,5025		$C_{10}H_{14}O$ Calc % C 79,95 H 9,39 Tr 79,85 9,33

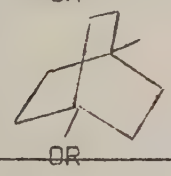
Les constantes physiques de l'éther méthylique de l'alcool méthyl-3 benzylique ne figurent pas dans la littérature, bien qu'il ait été préparé (26).

TABLEAU 5 (suite)

autres éthers	Constantes physiques		Analyse
	Exp.	Litt.	
*t*Bu-O-Et	Eb_{746} = 70° d_4^{20} = 0,7404 n_D^{20} = 1,3760	Eb_{758} = 70° d_4^{20} = 0,7519 n_D^{20} = 1,3794 (27)	
 OEt	E_{100} = 50° d_4^{22} = 0,931 n_D^{22} = 1,4605		$C_{11}H_{20}O$ Calc % C 78,51 H 11,98 Tr 78,49 12,06
 OEt	E_{13} = 72-74° d_4^{24} = 0,9228 n_D^{24} = 1,4615		$C_{11}H_{20}O$ Calc % C 78,51 H 11,98 Tr 78,64 12,14
Esters acétiques			
 $OCOCH_3$	F = 29-30° E_{12} = 81-82°		$C_{11}H_{18}O_2$ Calc % C 72,49 H 9,96 Tr 72,67 9,90
 $OCOCH_3$	F = 32-33°		$C_{11}H_{18}O_2$ Calc % C 72,49 H 9,96 Tr 72,30 9,73

TABLEAU 6

Temps de rétention en CPV de divers éthers méthyliques et esters acétiques

	Appareil	Colonne	Température	Temps de rétention (mn)	
$X-C_6H_4-CH_2OR$	F et M 500				
X H	-	A	100-200° (11°/mn)	a) b)	2 6
Méthyl-3	-	A	150-215° (11°/mn)	a) b)	4 9,30
Méthyl-4	-	A	150-215° (11°/mn)	a) b)	4 9,30
Diméthyl-3,5	-	A	190°	a) b)	3,30 8,70
Méthoxy-4	-	B	100-200° (7,9°/mn)	a) b)	2,70 6
	—	A	150°	a) b)	1 2
	—	A	150°	a) b)	1,5 3,0
*t*Bu-OR	IGC 15 Intersmat	C	30°	a) b)	2 4,2
*n*Bu-OR	F11 Perkin-Elmer	D	60°	a) b)	4 7,8

a) temps de rétention de l'éther ROR'

b) temps de rétention de l'ester $ROCOCH_3$

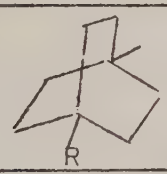
colonne A) 2 m, carbowax 20 M (20 %)

colonne B) 1,60 m, élastomère de silicones

TABLEAU 7

Spectres de R.M.N. de quelques éthers et esters acétiques

Les spectres de R.M.N. sont déterminés sur un appareil Varian A-60. Les déplacements sont donnés en ppm par rapport au TMS.

	a	b	c	d	Solvant
$X-C_6H_4-CH_2-OCH_3$					CCl_4
X = H	3,26	4,37			
X = diméthyl-3,5	3,25 3,28	4,38 4,35	2,24 2,22		CCl_4 Pyridine
$X-C_6H_4-CH_2-O-COCH_3$					
X = Méthyl-3	1,92	4,95	2,27		CCl_4
X = Méthyl-4	1,92	4,97	2,27		CCl_4
X = Diméthyl-3,5	1,98	4,94	2,26		CCl_4
R = OEt	a a' 3,39 1,19		0,92		CCl_4
R = $OCOCH_3$	1,93		0,97		CCl_4
 R = OEt	3,30 1,05		0,68	1,52	CCl_4
R = $OCOCH_3$	1,87		0,78		CCl_4

a) groupements méthyle de la fonction éther ou du groupement acétoxyle

a') groupements méthylène de la fonction éther

b) protons fixés sur le carbone porteur de la fonction éther ou acétoxyle

c) substituants méthyle

d) protons méthyléniques (singulet)

B I B L I O G R A P H I E

1) - L.P. HAMMETT, Physical Organic chemistry, Mc Graw Hill Cie , New-York, 1940, chap. VII

2) - J. HINE, Physical Organic chemistry, 2e éd. Mac Graw Hill Cie, New-York, 1962, p. 172

3) - S. SUGDEN et J.B. WILLIS, J. Chem. Soc., 1360 (1951)

4) - H.C. BROWN et Y. OKAMOTO, J. Org. Chem., 22, 485 (1957)

5) - H.C. BROWN et Y. OKAMOTO, J. Am. Chem. Soc., 79, 1913, (1957)

6) - E.D. HUGHES et G. KOHNSTAM, dans Ingold C.K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press - Ithaca - New-York 1953, p. 327

7) - S. ALTSCHER, R. BALTZLY et S.W. BLACKMAN, J. Am. Chem. Soc., 74, 3649 (1952)

8) - J.F. NORRIS et C. BANTA, J. Am. Chem. Soc., 50, 1804 (1928)

9) - E.D. HUGHES, C.K. INGOLD et N.A. TAHER, J. Chem. Soc., 949 (1940)

10) - H.C. BROWN, R. BERNHEIMER, C.J. KIM et S.E. SCHEPPELE, J. Am. Chem. Soc., 89, 370 (1967)

11) - G.M. BENNETT et B. JONES, J. Chem. Soc., 1815 (1935)

12) - L.F. BLACKWELL, A. FISCHER, I.J. MILLER, R.D. TOPSOM et J. VAUGHAN, J. Chem. Soc., 3588 (1964)

13) - H.C. BROWN et D.H. Mc DANIEL, J. Org; Chem., 23, 420 (1958)

14) - A.M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT, S. COFFI-NKETSIA, J. DAUSQUE, A. KERGOMARD, J.M. RONDIER, H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr., 95 (1966)

15) - A.M. AVEDIKIAN, S. COFFI NKETSIA, A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr., (à paraître)

16) - P.D. BARTLETT et L.H. KNOX, J. Am. Chem. Soc., 61, 3184 (1939)

17) - R.D. FORT Jr., et P.Von R. SCHLEYER, Advances in Alicyclic chemistry Academic Press, New-York and London, 1966, p. 299

18) - P.D. BARTLETT et L.H. KNOX, Org. Synth., vol. 45, John Wiley, New-York, 1965, p. 14 (18a), p. 55 (18b)

19) - HUANG-MINLON, J. Am. Chem. Soc., 68, 2487 (1946)

20) - G.R. PETIT et T.R. KASTURI, J. Org. Chem., 25, 875 (1960)

21) - H.A. BRUSON et T.W. RIENER, J. Am. Chem. Soc., 64, 2856 (1942)

22) - S. JULIA et C. GUEREMY, Bull. Soc. Chim. Fr., 3002 (1965)

23) - J. COLONGE et R. VUILLEMET, Bull. Soc. Chim. Fr., 2235 (1961)

24) - W.T. OLSON, H.F. HIPSHON, C.M. BUESS, I.A. GOODMANN, I. HAART, T.H. LAMNECK Jr., et C.G. GIBBONS, J. Am. Chem. Soc., 69, 2451 (1947)

25) - C.D. GUTSCHE et H.E. JOHNSON, J. am. Chem. Soc., 77, 109 (1955)

26) - F.G. MANN et F.H.C. STEWART, Chem. and Ind., 1153 (1953)

27) - L. HENEY, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 23, (1904)

CHAPITRE 3

ACETOLYSES D'ETHERS BENZYLIQUES SUBSTITUES EN ORTHO
MISE EN EVIDENCE D'UN EMPECHEMENT STERIQUE

L'étude des corrélations de HAMMETT nous a permis de constater que l'échelle de réactivité pour les acétolyses des éthers d'alcools benzyliques substitués est tout-à-fait comparable à celle des réactions de solvolyse. Mais il est également intéressant de comparer les vitesses de réaction d'éthers de séries différentes, par exemple des séries benzylique et benzhydrylique. Ainsi ALTSCHER, BALTZLY et BLACKMANN (1) ont étudié la méthanolyse de dérivés chlorés. A 25° C, la détermination des constantes de vitesse a donné les valeurs suivantes : $k = 4,89.10^{-2}s^{-1}$ pour le chlorure de benzhydryle, $k = 3,71.10^{-6}s^{-1}$ pour le chlorure de benzyle. On a donc un rapport de 13.000 environ entre les constantes de vitesse des deux dérivés.

Pour l'acétolyse du deuxième type, catalysée par le perchlorate d'acétyle, les valeurs des constantes de vitesse k_2 des éthers correspondant sont les suivantes :

$k_2 = 3,3\ l^2.mole^{-2}S^{-1}$ pour l'éther méthylbenzylique

$k_2 = 50\ l^2.mole^{-2}s^{-1}$ pour l'éther méthylbenzhydrylique (2) (3)

Le rapport est égal à 15 au lieu de 13.000.

Pour l'acétolyse du premier type catalysée par le perchlorate d'acétyle, les constantes k_1 sont égales à $8.10^{-6}l.mole^{-1}s^{-1}$ pour l'éther benzylique et $1,07\ l.mole^{-1}s^{-1}$ pour l'éther benzhydrylique, soit un rapport de 130.000.

Il vient à l'idée d'attribuer ces anomalies à un phénomène d'encombrement stérique, gênant l'approche du réactif acétylant lorsque celui-ci est le perchlorate d'acétyle. Cet encombrement n'apparaît pas lorsque le réactif est l'acide perchlorique.

Afin de juger de la validité de cette hypothèse, nous avons déterminé les constantes k_1 et k_2 de vitesse d'acétolyse d'éthers d'alcools benzyliques substitués en *ortho*, par des groupements méthyle susceptibles, à priori, d'empêcher l'approche du réactif de coupure, lorsque celui-ci est encombrant.

Les résultats obtenus apportent un support expérimental à l'hypothèse de l'empêchement stérique. Ils ont également l'avantage de permettre une comparaison avec les résultats similaires de CHARLTON et HUGHES (4) concernant la méthanolyse des chlorures de benzyle et de phényl-1 éthyle substitués en *ortho* (tableau 1).

On constate l'empêchement stérique pour les chlorures de phényl-1 éthyle substitués. En effet, l'introduction d'un premier méthyle en *ortho* multiplie la vitesse par 16 pour le dérivé non substitué et par 14 pour le dérivé déjà substitué en *para*. L'introduction d'un second méthyle en *ortho* multiplie à nouveau la vitesse par un facteur beaucoup plus faible de 1,9 dans le premier cas et de 2,7 dans le second. Cet empêchement stérique n'apparaît pas pour les chlorures de benzyle. Le second substituant *ortho* introduit un facteur d'accélération du même ordre de grandeur que celui donné par le premier, pour le dérivé non substitué (5,6 et 5,2 respectivement).

Par contre on observe une variation anormale quand on passe du chlorure de *para* méthyl-benzyle aux dérivés mono et diméthylés en *ortho*. L'introduction du premier méthyle multiplie la vitesse par 8,8, celle du second par 15,3.

ACETOLYSE DU DEUXIEME TYPE DES ETHERS BENZYLIQUES (oxonium $ROR'Ac^+$, ClO_4^-)

Le catalyseur est dans ce cas le perchlorate d'acétyle. Nous avons étudié huit éthers méthyliques d'alcools benzyliques substitués par des groupements méthyle. Le tableau 2 donne les constantes de vitesse k_2, les constantes de vitesse relatives par rapport aux éthers non substitués en *ortho* et les constantes de basicité K et K' des divers éthers étudiés.

Les résultats concernant les dérivés *para*-méthylés ne sont pas très normaux, puisque l'introduction d'un méthyle en *ortho* sur le dérivé *para*-méthylé ne provoque pratiquement pas de changement. Nous indiquerons d'ailleurs au paragraphe suivant une autre anomalie de l'éther de l'alcool diméthyl-2,4 benzylique.

Ce cas mis à part, on peut constater un empêchement stérique important pour les dérivés diméthylés en *ortho*. Pour l'éther benzylique non

TABLEAU 1

Constantes de vitesse (relatives) de méthanolyse des chlorures de benzyle et de phényl-1 éthyle substitués, d'après CHARLTON et HUGHES (4)

X	$X - C_6H_4-CH_2-Cl$		$X - C_6H_4-CHCl-CH_3$	
	k (relatives)	rapports	k (relatives)	rapports
H	1		1	
		5,2		16
2 Me	5,2		16	
		5,6		1,9
2-6 Me_2	29		30	
4 Me	9,6		40	
		8,8		14
2-4 Me_2	85		560	
		15,3		2,7
2-4-6 Me_3	1300		1440	

Les commentaires des résultats de ces auteurs nous seront utiles dans la suite de notre étude.

TABLEAU 2

Constantes de basicité K et K' vis-à-vis de l'acide perchlorique et du perchlorate d'acétyle, constantes k_2 de vitesse d'acétolyse et constantes de vitesse relatives de divers éthers méthyl benzyliques, dans l'acide acétique à 25° C.

X	K $l.mole^{-1}$	K' $l.mole^{-1}$	k_2 $l^2 mole^2 s^{-1}$	k_2/k_2	Rapports
H	0,7	4	3,3 (4)	1	
					3,8
Méthyl-2	1,0	2	12,7	3,8	
					2,4
Diméthyl-2,6	1,0	3	30	9,1	
Méthyl-4	1,2	5	37 (3)(4)	11,2	
					1,2
Diméthyl-2,4	2,5	5	45	13,6	
					1,2
Triméthyl-2,4,6	2,5	4	55	16,7	
Méthyl-3	1,0	2	6,6	2	
					2
Diméthyl-3,5	1,5	3	13	3,9	
					3,5
Tétraméthyl-2,3,5,6	2,5	4	45	13,6	

substitué, l'introduction d'un premier méthyle en *ortho* multiplie la vitesse par 3,8, l'introduction du second par 2,4 seulement.

L'empêchement stérique est encore plus important pour le dérivé tétraméthylé en 2,3,5 et 6, puisque la vitesse est multipliée par 3,5 par rapport au dérivé diméthylé en 3 et 5, alors que l'introduction de deux méthyle en 2 et 6 multiplie la vitesse par 9,1 dans le cas précédent. Il intervient un effet "d'arc-boutant" (buttressing effect) (5).

Ainsi, la réaction d'acétolyse du second type (attaque par le perchlorate d'acétyle) est très sensible à l'empêchement stérique. On peut même admettre qu'elle l'est encore plus que la réaction de méthanolyse des chlorures de phényle-1 éthyle. L'explication d'un rapport de vitesses anormalement bas pour l'acétolyse de ce type des éthers benzyliques et benzhydryliques semble donc correcte.

Néanmoins, il nous a paru nécessaire d'étudier un autre aspect de cette question. L'empêchement stérique semble dû à la difficulté d'approche du réactif acétylant. Pour l'acétolyse du premier type, le réactif catalyseur est l'acide perchlorique. On peut donc attendre un empêchement stérique moins important ou nul, ou même une accélération dûe à la décompression stérique.

Le tableau 3 donne les constantes de vitesse k_1 et les constantes de vitesse relatives. Les éthers sont les mêmes que dans la partie précédente.

On remarque l'absence du dérivé diméthylé en 2 et en 4. On a cherché à déterminer sa constante de vitesse, en fait, les produits de la réaction sont des polymères et il n'est pas possible de tenir compte de la valeur obtenue. Nous n'avons donc pas pu déterminer l'influence d'un groupement méthyle en *ortho* sur le dérivé déjà substitué en *para*.

Des comparaisons intéressantes peuvent néanmoins être effectuées. L'introduction, sur le dérivé non substitué, du premier groupement méthyle en *ortho* multiplie la vitesse par 8,75. Le second a une influence nettement plus forte. Il introduit un facteur d'accélération de 17.

TABLEAU 3

Constantes k_1 de vitesse d'acétolyse et constantes de vitesse relatives $k_1/k_1°$ de divers éthers méthyl-benzyliques $X-C_6H_5-CH_2-O-CH_3$, dans l'acide acétique à 25° C

X	k_1 l.mole^{-1}s^{-1}	$k_1/k_1°$	Rapports
H	8.10^{-6}	1	
			8,75
Méthyl-2	7.10^{-5}	8,75	
			17
Diméthyl-2,6	$1,2.10^{-3}$	150	
Méthyl-4	8.10^{-4}	100	
			125
Triméthyl-2,4,6	0,10	12500	
Méthyl-3	$3,0.10^{-5}$	3,75	
			2,5
Diméthyl-3,5	$7,5.10^{-5}$	9,4	
			168
Tétraméthyl-2,3,5,6	0,0127	1587	

TABLEAU 3

Constantes k_1 de vitesse d'acétolyse et constantes de vitesse relatives $k_1/k_1°$ de divers éthers méthyl-benzyliques $X-C_6H_5-CH_2-O-CH_3$, dans l'acide acétique à 25° C

X	k_1 l.mole^{-1}s^{-1}	$k_1/k_1°$	Rapports
H	8.10^{-6}	1	
			8,75
Méthyl-2	7.10^{-5}	8,75	
			17
Diméthyl-2,6	$1,2.10^{-3}$	150	
Méthyl-4	8.10^{-4}	100	
			125
Triméthyl-2,4,6	0,10	12500	
Méthyl-3	$3,0.10^{-5}$	3,75	
			2,5
Diméthyl-3,5	$7,5.10^{-5}$	9,4	
			168
Tétraméthyl-2,3,5,6	0,0127	1587	

CHARLTON et HUGHES ont obtenu un résultat comparable, comme nous l'avons déjà vu. L'effet était particulièrement important pour le dérivé déjà substitué en *para*.

L'introduction de deux méthyle en 2 et en 6 multiplie la vitesse par 150 pour le dérivé non substitué, et 125 pour le dérivé déjà substitué en *para* et 168 pour le dérivé di-substitué en 3 et en 5. L'effet est donc sensiblement le même alors que dans l'acétolyse du deuxième type, les effets sont différents.

Ces divers résultats confirment bien notre hypothèse d'un encombrement stérique, gênant l'approche du réactif acétylant lorsque celui-ci est le perchlorate d'acétyle. Cet encombrement n'apparaît pas lorsque le réactif est l'acide perchlorique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le chapitre 1 donne toutes les précisions relatives à l'acide acétique, aux solutions titrées d'acide perchlorique et d'aniline, ainsi qu'aux méthodes de détermination du degré d'avancement de la réaction, que ce soit par dosage de l'anhydride acétique ou chromatographie en phase vapeur.

PREPARATION DES ETHERS

Tous les éthers ont été préparés par action du méthylate de sodium en solution méthanolique sur les dérivés chlorés ou bromés correspondants.

Le bromure de benzyle, substitué par un méthyle en *ortho*, a été préparé par action du brome sur l'*ortho* xylène bouillant.

Les chlorures de diméthyl-2,4 benzyle et diméthyl-2,6 benzyle ont été préparés à partir des diméthyl-2,4 aniline et diméthyl-2,6 aniline.

Les étapes successives sont les suivantes :

a) Désamination nitreuse, en présence d'acide bromhydrique, conduisant au dérivé bromé correspondant (6)
b) Préparation du dérivé organo-magnésien (7)
c) Préparation de l'acide carboxylique (8)
d) Passage au chlorure d'acide (8)
e) Réduction en alcool par l'hydrure de lithium-aluminium (9)
f) Action du chlorure de thionyle bouillant. On obtient le chlorure de benzyle correspondant.

Une méthode de préparation plus rapide de l'éther diméthyl-2,4 benzylique, par chlorométhylation du *méta*-xylène a été donnée par DARZENS (10). Nous n'avons pas obtenu l'éther pur, mais un mélange d'éther diméthyl-2,4 benzylique et d'éther diméthyl-2,6 benzylique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Le chapitre 1 donne toutes les précisions relatives à l'acide acétique, aux solutions titrées d'acide perchlorique et d'aniline, ainsi qu'aux méthodes de détermination du degré d'avancement de la réaction, que ce soit par dosage de l'anhydride acétique ou chromatographie en phase vapeur.

PREPARATION DES ETHERS

Tous les éthers ont été préparés par action du méthylate de sodium en solution méthanolique sur les dérivés chlorés ou bromés correspondants.

Le bromure de benzyle, substitué par un méthyle en *ortho*, a été préparé par action du brome sur l'*ortho* xylène bouillant.

Les chlorures de diméthyl-2,4 benzyle et diméthyl-2,6 benzyle ont été préparés à partir des diméthyl-2,4 aniline et diméthyl-2,6 aniline.

Les étapes successives sont les suivantes :

a) Désamination nitreuse, en présence d'acide bromhydrique, conduisant au dérivé bromé correspondant (6)
b) Préparation du dérivé organo-magnésien (7)
c) Préparation de l'acide carboxylique (8)
d) Passage au chlorure d'acide (8)
e) Réduction en alcool par l'hydrure de lithium-aluminium (9)
f) Action du chlorure de thionyle bouillant. On obtient le chlorure de benzyle correspondant.

Une méthode de préparation plus rapide de l'éther diméthyl-2,4 benzylique, par chlorométhylation du *méta*-xylène a été donnée par DARZENS (10). Nous n'avons pas obtenu l'éther pur, mais un mélange d'éther diméthyl-2,4 benzylique et d'éther diméthyl-2,6 benzylique.

Les chlorures de triméthyl-2,4,6 benzyle et de tétra-méthyl-2,3,5,6 benzyle ont été obtenus par chlorométhylation du mésitylène et du durène (12) (13). Un certain nombre de ces éthers ne figurent pas dans la littérature.

TABLEAU 4

X - C_6H_4-CH_2OCH_3

X	Constantes physiques		Analyse
	Exp.	Litt.	
2,4 Me_2	Eb_{17} = 95° d_4^{21} = 0,9634 $n_D^{22°4}$ = 1,058		$C_{10}H_{14}O$ Calc % : C 79,95 H 9,39 Tr : 80,03 9,37
2,6 Me_2	Eb_{14} = 91° d_4^{21} = 0,9600 $n_D^{20°4}$ = 1,5107		$C_{10}H_{14}O$ Calc % : C 79,95 H 9,39 Tr : 79,96 9,27
2,3,5,6 Me_4	F = 54°		$C_{12}H_{18}O$ Calc % : C 80,85 H 10,1 Tr : 80,98 10,1
2 Me	Eb_{17} = 84°5 $d_4^{21°5}$ = 0,963 $n_D^{21°5}$ = 1,5070	Eb_{32} = 97 d_4^{20} = 0,9777 n_D^{20} = 1,5040 (15)	
2,4,6 Me_3	Eb_{26} = 122° d_4^{20} = 0,958 $n_D^{20°5}$ = 1,510	Eb_6 = 93-94° d_4^{20} = 0,9484 n_D^{20} = 1,5100 (15)	

TABLEAU 5

Spectres de R.M.N. des éthers et des produits de coupure. Les spectres de R.M.N. ont été déterminés sur un appareil Varian A-60. Les déplacements sont donnés en ppm par rapport au TMS.

a) - Ethers $X - C_6H_4-CH_2-O-CH_3$

X	$A_{(a)}$	$B_{(b)}$	$S_{(c)}$	Solvant
2,6 Me_2	3,24	4,35	2,31	CCl_4
2,4 Me_2	3,22 3,27	4,37 4,35	2,21 2,20 - 2,23	CCl_4 pyridine

b) - Esters acétiques $X - C_6H_4-CH_2OCH_3$

X	$A_{(a)}$	$B_{(b)}$	$S_{(c)}$	Solvant
2 Me	1,92	4,99	2,25	CCl_4
2,4 Me_2	1,95	4,94	2,25	CCl_4
	1,95	5,10	2,23	pyridine
2,6 Me_2	1,97	5,09	2,23	CCl_4
2,4,6 Me_3	1,88	5,00	2,25	CCl_4
2,3,5,6 Me_4	1,97	5,5	2,19	CCl_4

a) Groupements méthyle de la fonction éther ou du groupement acétoxy

b) Protons fixés sur le carbone porteur de la fonction éther ou acétoxy

c) Substituants méthyle.

TABLEAU 6

Temps de rétention en C.P.V.

L'appareil utilisé est un F et M 500

Le gaz vecteur est l'hydrogène

X	Colonne	Température	Temps de rétention	
2 Me	A	150-215° (11°/mn)	a)	4
			b)	9,30
2,4 Me_2	A	190°	a)	3,30
			b)	8,70
2,6 Me_2	A	190°		——
2,4,6 Me_3	B	155°	a)	4
			b)	8,70
2,3,5,6 Me_4	B	100-250° (11°/mn)	a)	4
			b)	8,70

Colonne A) 2 m, carbowax 20 M (20 %)

Colonne B) 1,6 m, élastomère de silicones

a) éther

b) ester acétique

B I B L I O G R A P H I E

1) - S. ALTSCHER, R. BALTZLY et S.M. BLACKMAN, J. Am. Chem. Soc., 74, 3649 (1952)

2) - A.M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT, S. COFFI-NKETSIA, J. DAUSQUE, A. KERGOMARD J.M. RONDIER et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr., 95 (1966)

3) - A.M. AVEDIKIAN, S. COFFI-NKETSIA et A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître)

4) - J.C. CHARLTON et E.D. HUGHES, J. Chem. Soc., 850 (1956)

5) - D. PELTIER, Bull. Soc. Chim. Fr., 994 (1958)

6) - L.A. BIGELOW, Organic Synthese, Coll. vol. I, J. Wiley, New-York, 1958, p. 135

7) - L.I. SMITH, Syntheses organiques, II, Masson, Paris, 1949, p. 377

8) - R.P. BARNES, Organic syntheses, Coll. vol. III, J. Wiley, New-York, 1960, p. 555

9) - M. NEWMANN et N.C. DENO, J. Am. Chem. Soc., 73, 3645 (1951)

10) - H. DARZENS, C.R. Acad. Sci., 208, 818 (1938)

11) - R.G. FUSON et N. RABJOHN, Organic Syntheses, Coll. vol. III, J. Wiley, New-York, 1960, p. 557

12) - R.C. FUSON, H.O. HOUSE et L.R. MELBY, J. Am. Chem. Soc., 75, 5954 (1953)

13) - G. VAVON, J. BOLLE et J. CALIN, Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 1025 (1939)

14) - W. T. OLSON, HF.HIPSHER, C.M. BUESS, I.A. GOODMANN, I. HAART, I.H. LAMNECK Jr. et L.G. GIBBONS, J. Am. Chem. Soc., 69, 2451 (1947)

15) - I.I. LAPKIN et O.M. LAPKINA, Zh. Obshch. Khim., 21, 108 (1951

CHAPITRE 4

ACETOLYSE DES ETHERS IX
ETHERS DES *ter*-BUTYL-4 CYCLOHEXANOLS *cis* et *trans*

Les deux types d'acétolyse des éthers des ter-butyl-4 cyclohexanols cis et trans ont été étudiés. L'acétolyse du premier type (catalyse par l'acide perchlorique) de l'éther cis semble caractérisée par la participation du solvant. L'acétolyse du deuxième type (catalyse par le perchlorate d'acétyle) des deux éthers donne des résultats assez comparables à ceux de la désamination nitreuse des amines correspondantes. On n'observe pas de produits d'élimination, mais des réactions de transposition sont mises en évidence.

L'étude du mécanisme des solvolyses des dérivés d'alcools secondaires présente des difficultés particulières. En effet, tandis que les substrats primaires réagissent habituellement suivant un mécanisme de substitution directe, bimoléculaire, avec inversion de configuration, et les substrats tertiaires selon un mécanisme monomoléculaire conduisant à la racémisation, les substrats secondaires ont un comportement intermédiaire.

Pour rendre compte des propriétés de ces derniers substrats, on a proposé deux hypothèses mécanistiques impliquant soit un nouveau mécanisme dont les caractéristiques seraient intermédiaires entre celles des mécanismes S_N1 et S_N2 (1,2), soit une compétition entre les deux processus (3).

Plus récemment, SNEEN et LARSEN (4) ont tenté de proposer un mécanisme unique pour la substitution nucléophile sur un atome de carbone saturé. Ils suggèrent l'intervention de paires d'ions dans tous les cas. Le stade déterminant la vitesse de solvolyse est alors celui de leur formation dans la réaction S_N1 et celui de leur attaque par le réactif nucléophile dans la réaction S_N2. L'attaque du côté opposé à celui du groupe partant rend compte de l'inversion, alors que la réaction S_N1 conduit à la racémisation, due au fait que l'attaque peut se faire de chaque côté du plan du carbonium.

On peut envisager tous les cas intermédiaires avec des propor-

tions variables d'inversion ou de racémisation, c'est-à-dire d'attaque par le réactif nucléophile d'un seul côté ou de part et d'autre du centre réactionnel. Les réactions S_N1 et S_N2 seraient alors les cas extrêmes d'un mécanisme commun à toutes les réactions de substitution.

Toutefois, selon KURZ et COBURN HARRIS (5) la formation de paires d'ions au cours des réactions de substitution nucléophile ne serait pas une règle générale. Ainsi, sur des substrats tels que les acides halogéno-acétiques, l'attaque nucléophile aurait lieu sur l'atome de carbone covalent et non sur une paire d'ions.

A ce stade de la discussion sur les mécanismes de réaction de solvolyse, il nous a paru intéressant de comparer les réactions d'acétolyse des éthers avec les autres réactions de solvolyse. En effet, depuis quelques années, nous étudions au laboratoire la réactivité des éthers dans l'acide acétique.

Nous avons mis en évidence deux types principaux de coupure (6) (7) :

a) - en présence d'acide perchlorique, il se formerait l'oxonium $ROR'H^+$ qui donnerait un carbonium R^+ dans une réaction lente.

$$ROR' + HClO_4 \rightleftharpoons R - \overset{+}{\underset{H}{O}} - R', ClO_4^-$$

$$R - \overset{+}{\underset{H}{O}} - R', ClO_4^- \longrightarrow R^+ + R'OH + ClO_4^-$$

Le carbonium, une fois formé, réagirait rapidement avec le solvant.

$$R^+ + AcOH \longrightarrow ROAc + H^+$$

On désigne par k_1 la constante de vitesse de la réaction globale.

b) - en présence d'anhydride acétique et d'acide perchlorique

le réactif de coupure serait le perchlorate d'acétyle (8). On passerait par l'intermédiaire de l'oxonium $ROR'Ac^+$ qui donnerait également un carbonium R^+.

$$ROR' + AcOClO_3 \rightleftharpoons R - \overset{+}{\underset{Ac}{O}} - R', ClO_4^-$$

$$R - \overset{+}{\underset{Ac}{O}} - R', ClO_4^- \longrightarrow R^+ + R'OAc + ClO_4^-$$

Comme précédemment, le carbonium réagit avec le solvant.

On désigne par k_2 la constante de vitesse de la réaction globale.

L'intervention d'un ion carbonium est suggérée par les résultats suivants :

- établissement de corrélations de HAMMETT pour les deux constantes de vitesse d'éthers benzyliques substitués (6), (7) et (9). Nous avons obtenu une constante de réaction $\rho = -6,4$ pour l'acétolyse du premier type et $\rho = -3,9$ pour la seconde.

- observation de transposition au cours de l'acétolyse, d'éthers du butanol normal, en présence d'anhydride acétique (10),

- racémisation des produits de l'acétolyse, en présence d'anhydride acétique, de l'éther méthylique du butanol-2 actif (11).

D'après ce que nous avons rappelé précédemment une étude des produits de la solvolyse de dérivés secondaires permet de préciser l'importance de l'inversion ou de la racémisation, elle est très utile pour l'établissement du mécanisme. De nombreux travaux ont été notamment effectués sur les dérivés des *t*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans*. La conformation rigide de ces dérivés, fixant le groupement *t*-butyle en position équatoriale, les rend en effet particulièrement intéressants.

SOLVOLYSE DES DERIVES DES *t*-BUTYL-4 CYCLOHEXANOLS

WINSTEIN et HOLNESS (12) ont étudié la cinétique des solvolyses des tosylates de *t*-butyl-4 cyclohexyle dans l'acide formique, l'acide

acétique et l'éthanol. La vitesse de solvolyse du dérivé *cis* (OTS axial) est supérieure à celle du dérivé *trans* (OTS équatorial). Les rapports des constantes de vitesse sont donnés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Rapports des constantes de vitesse de solvolyse des tosylates de *t*-butyl-4 cyclohexyle dans divers solvants, à 75° C (12)

Solvant	*k cis / k trans*
Acide formique	2,51
Acide acétique	2,85
Ethanol	3,05

Selon WINSTEIN, cette différence de réactivité aurait une origine stérique. L'interaction entre le groupement tosylate et les hydrogènes axiaux se trouvant du même côté du cycle que ce groupement, est plus grande pour l'isomère *cis* (axial) 1 que pour l'isomère *trans* (équatorial) 2.

WHITING et coll. (13) ont repris cette étude dans l'acide acétique, le diméthylacétamide, l'alcool butylique tertiaire et l'éthanol aqueux, en précisant la composition des produits de la réaction. Les résultats obtenus dans les divers solvants sont du même ordre.

OKAMOTO, SAITO et SHINGU (14) se sont intéressés à la solvolyse des mêmes tosylates en milieu phénol-benzène. La phénolyse du dérivé *cis* (OTS axial) est plus rapide que celle du *trans* (OTS équatorial). A 75° C, le rapport *k cis / k trans* est égal à 3,08. Cette valeur est comparable à celles observées par WINSTEIN.

Enfin SHOPPEE et coll. (15) ont étudié la désamination nitreuse des

cis et *trans* *t*-butyl-4 cyclohexylamines, dans l'acide acétique.

Les résultats concernant les produits des réactions de toutes ces réactions de solvolyse sont rassemblés dans le tableau 2.

Dans ce tableau, X désigne le groupe s'éliminant au cours de la réaction, Y le groupe introduit par le solvant et $\frac{I}{R}$ le rapport $\frac{\%\ \text{inversion}}{\%\ \text{rétention}}$

Dans les réactions de solvolyse des tosylates, il apparaît une quantité importante de produits d'élimination. Le pourcentage d'oléfines formées à partir du tosylate *trans* (équatorial) n'est pas très inférieur à celui observé pour le tosylate *cis* (axial). Les auteurs admettent donc une élimination E_1.

L'étude de la désamination nitreuse fournit des résultats différents. Il se produit une élimination importante pour le dérivé *cis* (50 %) et une élimination très faible pour le dérivé *trans* (6 %). SHOPPEE en déduit un mécanisme E_2.

Toutefois, les travaux de LAMATY, TAPIERO et WYLDE (16) suggèrent un mécanisme plus complexe. Ces auteurs ont étudié, en effet, la désamination des *t*-butyl-4 *cis* D-2 *cis* cyclohexylamine 3 et *t*-butyl-4 *cis* D-2 *trans* cyclohexylamine 4, dans lesquelles le deutérium se trouve dans des configurations inverses. Dans les deux cas, la réaction fournit une quantité importante de *t*-butyl-4 D-2 cyclohexène, ce qui exclut

- dans la désamination de 3, l'élimination du type *syn* pure
- dans la désamination de 4, l'élimination du type *anti* pure.

L'étude des produits de substitution fournit également des résultats différents d'une réaction à l'autre.

Au cours de la solvolyse des tosylates, on observe une inversion de configuration, accompagnée d'une transposition plus importante pour le dérivé *cis* que pour le dérivé *trans*.

TABLEAU 2

Produits des réactions de solvolyse des tosylates de *t*-butyl-4 cyclohexyle et de désamination nitreuse des *t*-butyl-4 cyclohexylamines

Réaction	Acétolyse WHITING (13)		Phénolyse OKAMOTO (14)				Désamination nitreuse SHOPPEE (15)			
X	-OTS		-OTS				$-NH_2$			
	cis (axial)	*trans* (équatorial)	*cis*		*trans*		*cis*		*trans*	
Elimination %	87,0	79,2	87,0		72,5		50		6	
Composition % Cyclohexènes										
t-butyl-4	96,6	93,0	97,4		95,3					
t-butyl-3	3,2	6,3	2,6		4,1					
t-butyl-1	0,2	0,7	traces		0,6					
Substitution										
Y	-OAc	-OAc	-OPh	-PhOH	-OPh	-PhOH	-OAc	-OH	-OAc	-OH
Rendement %	12,8	21,9	8,7	1,6	9,4	4,4	31	19	52	42
Composition %										
t-butyl-4 *trans*	57,0	1,8	55,0		12,9		56	22	78	95
t-butyl-4 *cis*	5,5	89,0	20,4		69,2		44	78	22	5
t-butyl-3 *trans*	35,2	2,3	13,7		12,8					
t-butyl-3 *cis*	2,3	6,9	10,9		5,1					
$\frac{\text{t-butyl-4 } cis}{\text{t-butyl-4 } trans}$	$\frac{1}{10,4}$	49,5	$\frac{1}{2,7}$		5,4		$\frac{1}{1,27}$	2,8	$\frac{1}{2,8}$	$\frac{1}{19}$
$\frac{I}{R}$	10,4	49,5	2,7		5,4		1,27	$\frac{1}{2,8}$	$\frac{1}{2,8}$	$\frac{1}{19}$

Selon WINSTEIN (12), l'inversion de configuration provient d'une attaque de la paire d'ions par le solvant, et la substitution en position 3 provient de la participation d'un atome d'hydrogène voisin. Si ce mécanisme semble justifié pour le dérivé *cis*, il se conçoit plus difficilement pour le dérivé *trans*. En effet, dans la paire d'ions intermédiaire, l'approche du solvant est gênée par les hydrogènes axiaux H2a et H6a pour le premier isomère, H3a et H5a pour le second.

Cette gêne est plus importante pour le dérivé *trans* que pour le dérivé *cis*. Pourtant, l'inversion de configuration est toujours plus importante pour le dérivé *trans*.

De même la participation d'un hydrogène voisin semblerait facile pour le dérivé *cis*, où le groupe tosylate en 4 et un atome d'hydrogène axial en 3 se trouvent en position *anti*. Dans le dérivé *trans* ces deux groupes seraient en position *syn*, très défavorable. Or l'expérience montre des proportions voisines pour les deux dérivés.

Pour lever ces contradictions, WHITING (13) et OKAMOTO (14) envisagent pour chacun des isomères une situation conformationnelle différente, déjà suggérée par SHINER et JEWETT (17). Le dérivé *cis* réagirait presque entièrement sous la forme chaise, tandis que le dérivé *trans* réagirait (au moins à 50 %) sous une forme croisée 5.

Au cours de la désamination nitreuse, SHOPPEE et coll. observent une importante rétention de configuration. Ils expliquent les réactions par l'intervention de deux intermédiaires : un ion diazonium et un ion carbonium solvaté.

La formation de produits (alcools ou acétates) avec rétention de configuration aurait lieu par une réaction de substitution de type S_Ni sur l'ion diazonium solvaté (en utilisant de l'acide nitreux marqué avec ^{18}O, BOUTLE et BUNTON (18) ont montré que le groupe hydroxyle provenait du solvant). La formation de produits avec inversion de configuration ferait intervenir soit un mécanisme S_N2, soit un mécanisme S_N1 sur l'ion carbonium solvaté. Cette inversion est d'ailleurs plus importante dans le dérivé *cis* que dans le dérivé *trans*.

Dans cette réaction de désamination nitreuse, l'importance relative de l'inversion et de la rétention de configuration varie avec la nature des produits obtenus. Lorsque ceux-ci sont des ~~alcools~~ acétates, le rapport $\frac{I}{R}$ est de 1,27 pour le dérivé *cis* et de $\frac{1}{2,8}$ pour le dérivé *trans*. Lorsque les produits sont des ~~acétates~~ alcools, le rapport est de $\frac{1}{2,8}$ pour le dérivé *cis* et de $\frac{1}{19}$ pour le *trans*. Dans ce cas, où l'on observe surtout de la rétention, le mécanisme S_Ni serait prépondérant.

Les réactions de solvolyse des tosylates et de désamination nitreuse sont donc très différentes. La première donne surtout des produits d'élimination. Les produits de substitution, obtenus en moindre quantité, présentent une importante inversion de configuration.

La désamination nitreuse fournit une proportion beaucoup plus grande de produits de substitution caractérisés, le plus souvent, par une rétention de configuration. Il nous a donc paru intéressant de voir comment les deux réactions d'acétolyse des éthers se classaient par rapport aux deux réactions dont on vient de donner les caractéristiques.

COMPARAISON AVEC LES PRODUITS DES REACTIONS D'ACETOLYSE DES ETHERS DES *ter*-BUTYL-4 CYCLOHEXANOLS

La première comparaison porte sur les rapports des constantes de vitesse des deux isomères. Ces constantes figurent dans le tableau 3, ainsi que les constantes de basicité des éthers vis-à-vis de l'acide perchlorique et du perchlorate d'acétyle.

Les rapports des constantes de vitesse des deux isomères, dans les réactions 1 et 2, sont respectivement égaux à 3 et 2,4. Ces valeurs sont très comparables à celles observées au cours des solvolyses de tosylates.

La seconde comparaison, probablement plus intéressante, concerne les produits des réactions, dont la composition est donnée dans le tableau 4.

Le premier résultat à noter est l'absence de produits d'élimination et ceci quel que soit le degré d'avancement de la réaction.

On peut toutefois envisager l'éventualité d'une élimination

TABLEAU 3

Constantes k_1 et k_2 de vitesse d'acétolyse et constantes de basicité K et K' des éthers méthyliques des *t*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans*, dans l'acide acétique à 25° C (a)

	Réaction 1				Réaction 2			
Catalyseur	$HClO_4$				$AcOClO_3$			
	k_1 (l.mole^{-1}s^{-1})		K (l.mole^{-1})		k_2 (l.^{2}mole^{-2}sec^{-1})		K' (l.mole^{-1})	
Ether	*cis*	*trans*	*cis*	*trans*	*cis*	*trans*	*cis*	*trans*
	3.10^{-5}	10^{-5}	1,8	2,0	0,45	0,19	5,0	5,5

Les méthodes de détermination du degré d'avancement de la réaction et les équations de vitesse sont données dans des publications antérieures (6) (7) et (9).

K constante de basicité vis-à-vis de l'acide perchlorique, déterminée par l'étude du ralentissement de la racémisation de l'acétate d'isobornyle (19). K' constante de basicité vis-à-vis du perchlorate d'acétyle obtenue au cours de la détermination de k_2 (méthode des faisceaux (6)).

TABLEAU 4

Produits des réactions d'acétolyse des éthers méthyliques des *t*-butyl-4 cyclohexanols, à 25° C

	Réaction 1		Réaction 2	
Catalyseur	$HClO_4$		$AcOClO_3$	
Ether	*cis*	*trans*	*cis*	*trans*
Substitution				
Y (-OAc)				
Composition %				
t-butyl-4 *trans*	66	43	36	57
t-butyl-4 *cis*	28	21	26	19
t-butyl-3 *trans*	4	28	32	15
t-butyl-3 *cis*	2	8	6	9
$\frac{\%\ t\text{-butyl-4 } cis}{\%\ t\text{-butyl-4 } trans}$	$\frac{1}{2,4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{1,4}$	$\frac{1}{3}$
$\frac{I}{R}$	2,4	$\frac{1}{2}$	1,4	$\frac{1}{3}$

suivie d'une addition sur la double liaison, donnant naissance à des produits substitués en 3 ou en 4. Afin de déterminer la validité de cette hypothèse, nous avons introduit du cyclohexène dans les deux milieux d'acétolyse. Nous obtenons bien l'acétate de cyclohexyle, mais la réaction n'est pas totale. Par ailleurs, au cours des acétolyses des éthers, nous n'avons jamais observé la formation de *t*-butyl-4 cyclohexènes. Ces résultats nous font, par conséquent, rejeter l'hypothèse d'une élimination suivie d'une addition.

L'étude des produits de substitution nous fournit également des résultats différents de ceux obtenus pour les solvolyses de tosylates et amines correspondants, particulièrement des premiers. La composition des produits de la réaction en dérivés *t*-butyl-4 *cis* et *trans* varie beaucoup moins d'un isomère à l'autre, ce qui semble indiquer un caractère S_N1 plus marqué. En particulier, dans les 4 réactions du tableau 4, la proportion d'acétate de *t*-butyl-4 cyclohexyle *cis* dans les produits de la réaction varie entre 19 et 28 % seulement.

La proportion de l'acétate . . *trans* varie beaucoup plus au cours des mêmes réactions. Cependant les rapports extrêmes des proportions de ces deux acétates diastéréoisomères dans les produits de la réaction

acétate *trans* % / acétate *cis* %

sont 1,4 et 3, alors que pour les réactions d'acétolyse des tosylates les mêmes rapports extrêmes sont 10,4 et 0,02 (1/49,5) (voir tableau 2).

La formation en proportions peu différentes d'acétate *cis* et *trans* peut s'expliquer par la formation d'un ion carbonium peu solvaté au moins dans le cas des 3 dernières réactions du tableau 4. On peut, en effet, étudier les différents facteurs (effet de torsion et effet stérique) conduisant à ce mélange en les comparant à ceux que l'on fait intervenir dans l'attaque d'une cyclohexanone (20). L'attaque du carbonium est figurée en 6, la projection de NEWMAN de cette attaque est représentée en 7. Au cours de l'attaque sur la face 1, conduisant à l'acétate *trans*, la liaison acétoxy en formation fait un angle d'environ 30° avec la liaison C2H2a (et C6H6a). On trouve cet angle de torsion sensiblement égal pour l'attaque sur la face 2

conduisant à l'acétate *cis*, entre la liaison acétoxy en formation et la liaison C2C3 (et C6C5), mais dans ce cas, il peut y avoir également un effet stérique dû aux hydrogènes axiaux H3a et H5a.

Cette discussion laisse prévoir une attaque plus facile sur la face 1 que sur la face 2. Les résultats obtenus avec une prédominance constante de l'acétate *trans* pourraient donc s'expliquer, au moins dans certains cas, par l'intervention d'ions carbonium intermédiaires relativement peu solvatés.

A ces remarques générales, communes aux deux types d'acétolyses, pour les deux isomères, on peut ajouter des observations particulières.

Considérons d'abord l'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique. Pour l'éther *cis*, la proportion de produits transposés est particulièrement faible. Par contre, nous observons une inversion de configuration relativement importante. Ces deux résultats peuvent s'expliquer par une participation importante du solvant. Le caractère d'ion carbonium diminuant, la transposition devient moins importante. Les résultats concernant le dérivé *trans* sont très différents, il y a rétention de configuration et la proportion de produits transposés atteint 36 %. Le caractère S_N1 est plus marqué que pour le dérivé *cis*. D'autre part, l'attaque S_N2 serait plus difficile sur cet isomère, ainsi qu'il apparaît sur 1 et 2, à cause des hydrogènes axiaux en 3 et 5.

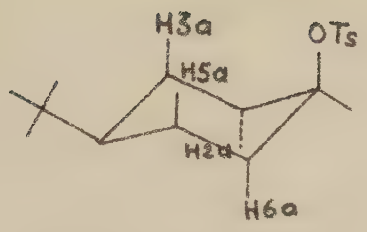
Un point important de l'acétolyse de type 2 est l'analogie que l'on peut constater avec la réaction de désamination nitreuse. Une comparaison des rapports $\frac{I}{R}$ pour les acétates donne des valeurs très voisines : 1,4 et $\frac{1}{3}$ pour l'acétolyse, 1,27 et $\frac{1}{2,8}$ pour la désamination des dérivés *t*-butyl-4 *cis* et *trans* respectivement.

Dans la désamination nitreuse, le dérivé *cis* subit une élimination plus importante que le dérivé *trans*, dans l'acétolyse des éthers également, nous observons une transposition plus importante pour l'éther *cis* que pour l'éther *trans*.

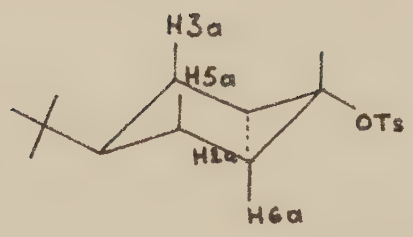
En résumé, les réactions d'acétolyse des éthers apparaissent

très différentes des réactions de solvolyse des tosylates. Elles présentent un caractère S_N1 beaucoup plus marqué et ressemblent davantage aux réactions de désamination nitreuse, particulièrement l'acétolyse en présence d'anhydride acétique.

En l'absence de ce réactif, une participation du solvant, plus importante pour le dérivé *cis* que pour le dérivé *trans*, modifie la composition des produits de la réaction.


H3a
OTs
H5a
H2a
H6a

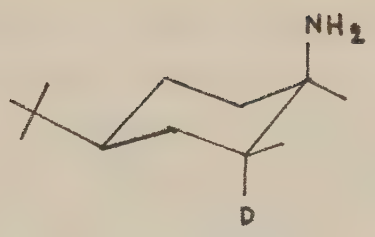
1


H3a
H5a
OTs
H2a
H6a

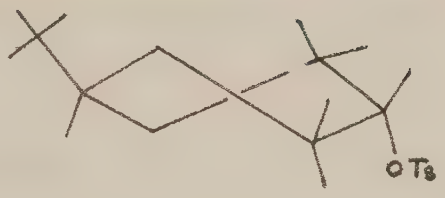
2

NH2
D

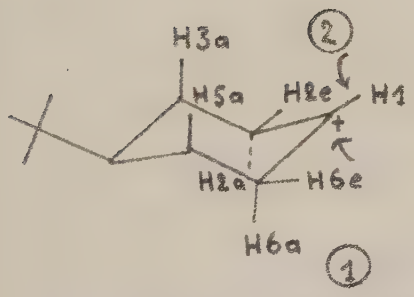
3


NH2
D

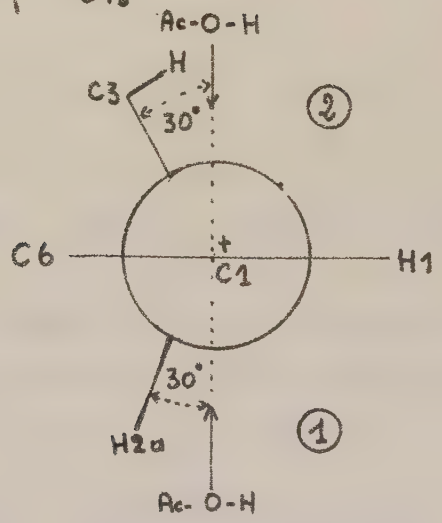
4


OTs

5


H3a
2
H5a
H2e
H1
+
H2a
H6e
H6a
1

6


Ac-O-H
H
C3
30°
2
C6
+
C1
H1
30°
H2a
1
Ac-O-H

7

PARTIE EXPERIMENTALE

Les publications antérieures (6), (7) et (9) donnent toutes les précisions relatives aux solutions de coupure et aux méthodes de déterminations cinétiques que ce soit par dosage chimique de l'anhydride acétique ou par chromatographie en phase vapeur.

Les produits de la réaction ont été séparés par chromatographie préparative sur un appareil Aerograph A-700 (colonne 6 m,3/8 de pouce, remplie de carbowax 20 M, 20 % sur chromosorb W, lavé à l'acide). Ils ont été identifiés, d'abord par CPV, ensuite par comparaison de leurs spectres de RMN avec ceux d'échantillons authentiques.

Les spectres de RMN ont été réalisés sur un appareil Varian A-60.

PREPARATION DES ETHERS

Ils ont été obtenus à partir des alcools correspondants selon la méthode de NOVAK et TARBELL (21). A une solution d'alcool dans le tétraglyme, on ajoute la quantité correspondante d'hydrure de sodium. On rajoute ensuite l'iodure de méthyle. L'éther est séparé par distillation.

Le *t*-butyl-4 cyclohexanol commercial est un mélange d'alcools *cis* et *trans*, à partir duquel l'alcool *trans* a été obtenu selon la méthode de WINSTEIN et HOLNESS (12).

Le *t*-butyl-4 cyclohexanol *cis* a été obtenu à partir de l'alcool *trans* : le tosylate *trans* est préparé selon WINSTEIN et HOLNESS (12). Il est transformé en formiate *cis* puis en alcool *cis* selon HUFFMANN et CHARLES (22).

PREPARATION DES ESTERS ACETIQUES

Ils ont été obtenus par action de l'anhydride acétique sur les alcools correspondants.

Les *t*-butyl-3 cyclohexanols ont été obtenus de la façon suivante :

a) - préparation de la *t*-butyl-3 cyclohexanone, selon WHITMORE et PEDLOW (23), par oxydation du cyclohexène en Δ^2-cyclohexénone, suivie d'addition du magnésien du chlorure de *t*-butyle.

b) - réduction en alcools, selon WINSTEIN et HOLNESS (12) En utilisant l'hydrure de lithium-aluminium, on obtient le *t*-butyl-3 cyclohexanol *cis*.

La réduction par le nickel de RANEY conduit au *t*-butyl-3 cyclohexanol *trans* .

TABLEAU 5

Constantes physiques des éthers méthyliques des *t*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans*.

Ether	Constantes physiques		
	Exp.	Litt.	
cis	Eb_{14} = 90°		
	n_D^{25} = 1,4512	n_D^{20} = 1,4520	(24)
	d_4^{21} = 0,986		
trans	Eb_{14} = 90°	Eb_{12} = 88°	(24)
	n_D^{25} = 1,4508	n_D^{20} = 1,4497	(24)
	d_4^{21} = 0,986		

TABLEAU 6

Caractéristiques des spectres de RMN de quelques corps étudiés (déplacements en ppm par rapport au TMS)

X		A (a)	B (b)	C (c)	Solvant
-OH	*t*-butyl-4 *cis* (-OH axial)	0,87		4,05	$CDCl_3$
	t-butyl-4 *trans* (-OH équatorial)	0,83		3,52	$CDCl_3$
$-OCH_3$	*t*-butyl-4 *trans* ($-OCH_3$ équatorial)	0,88	3,29	2,98	CCl_4
$-OCOCH_3$	*t*-butyl-4 *cis* ($-OCOCH_3$ axial)	0,87	2,05	5,02	$CDCl_3$
	t-butyl-4 *trans* ($-OCOCH_3$ équatorial)	0,87	2,02	4,62	$CDCl_3$
	t-butyl-3 *cis* ($-OCOCH_3$ équatorial)	0,83	2,02	4,70	$CDCl_3$
	t-butyl-3 *trans* ($-OCOCH_3$ axial)	0,83	2,02	5,16	$CDCl_3$

a) groupements *t*-butyle

b) groupements méthyle de la fonction éther ou du groupement acétoxyle

c) proton fixé sur le carbone porteur de la fonction alcool, éther ou acétoxyle

TABLEAU 7

Temps de rétention en CPV des éthers méthyliques et esters acétiques

L'appareil utilisé est un IGC 15 Intersmat (colonne 3 m,1/8 de pouce, remplie de carbowax 20 M, 20 % sur chromosorb W lavé à l'acide. Température du four 135°). Le gaz vecteur est l'hydrogène.

	X	Temps de rétention (mn)
$-OCH_3$	*t*-butyl-4 *cis*	3,5
	t-butyl-4 *trans*	4,2
$-OCOCH_3$	*t*-butyl-3 *trans*	10,4
	t-butyl-4 *cis*	11,6
	t-butyl-3 *cis*	12,7
	t-butyl-4 *trans*	14,2

B I B L I O G R A P H I E

1) - M.L. BIRD, E.D. HUGHES et C.K. INGOLD, J. Chem. Soc., 634 (1954)

2) - S. WINSTEIN, E. GRUNWALD et H.W. JONES, J. Am. Chem. Soc., 73, 2700 (1951)

3) - V. GOLD, J. Chem. Soc., 4633 (1956)

4) - R.A. SNEEN et J.W. LARSEN, J. Am. Chem. Soc., 91, 362 (1969)

5) - J.L. KURZ et J. COBURN HARRIS, J. Am. Chem. Soc., 92, 4117 (1970)

6) - A.M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT, S. COFFI-NKETSIA, J. DAUSQUE, A. KERGOMARD, J.M. RONDIER et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr., 95 (1966)

7) - S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr., 2788 (1967)

8) - A.M. AVEDIKIAN et A. COMMEYRAS, Bull. Soc. Chim. Fr., 1258 (1970)

9) - A.M. AVEDIKIAN, S. COFFI-NKETSIA et A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr., (à paraître)

10) - S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, C.R. Acad. Sci. Paris, T. 267, 1495 (1968)

11) - J.M. CHAPUT, Thèse D.I. 26, (1964) Clermont-Ferrand

12) - S. WINSTEIN et N.J. HOLNESS, J. Am. Chem. Soc., 77, 5562 (1955)

13) - N.C.G. CAMPBELL, D.M. MUIR, R.A. HILL, J.H. PARISH, R.M. SOUTHAM et M.C. WHITING, J. Chem. Soc. (B), 355, (1968)

14) - K. OKAMOTO, S. SAITO et H. SHINGU, Bull. Chem. Soc. Jap., 42, 3288-3297 (1969)

15) - C.W. SHOPPEE, C. CULSHAW et R.E. LACK, J. Chem. Soc. (C), 506, (1969)

16) - G. LAMATY, C. TAPIERO et R. WYLDE, Bull. Soc. Chim. Fr., 2039, (1968)

17) - V.J. SHINER Jr. et J.G. JEWETT, J. Am. Chem. Soc., 87, 1382 (1965)

18) - D.L. BOUTLE et C.A. BUNTON, J. Chem. Soc., 761 (1961)

19) - A.M. AVEDIKIAN et A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître)

20) - M. CHEREST et H. FELKIN, Tetrahedron Letters, 2205 (1968)

21) - E.R. NOVAK et D.S. TARBELL, J. Am. Chem. Soc., 89, 80 (1967)

22) - J.W. HUFFMANN et J.T. CHARLES, J. Am. Chem. Soc., 90, 6486 (1968)

23) - F.C. WHITMORE et G.W. PEDLOW Jr., J. Am. Chem. Soc., 63, 758 (1941)

24) - W. HUECKEL et J. KURZ, Liebigs Ann., 645, 194-215 (1961)

CHAPITRE 5

ACETOLYSE DES ETHERS X

MISE EN EVIDENCE D'UNE PARTICIPATION DU SOLVANT PAR L'ETUDE DE L'EFFET α-METHYLE

L'effet α-méthyle a été étudié pour les éthers méthyliques de l'adamantanol-2 et du méthyl-2 adamantanol-2, de l'isopropanol et du ter-butanol, de l'alcool benzylique et du phényl-1 éthanol, du butanol-1 et du butanol-2. Pour les éthers méthyliques des alcools primaires et secondaires, la participation du solvant est importante pour l'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique, elle semble faible pour l'acétolyse catalysée par le perchlorate d'acétyle.

Une accélération stérique est observée pour des éthers encombrés du ter-butanol.

Des travaux antérieurs (1) (2) ont montré que les éthers peuvent subir deux types principaux d'acétolyse, l'un catalysé par l'acide perchlorique (constante de vitesse k_1), l'autre par le perchlorate d'acétyle, obtenu en ajoutant dans le solvant les quantités convenables d'acide perchlorique et d'anhydride acétique (constante de vitesse k_2).

Une étude récente (3) des produits des réactions d'acétolyse des éthers méthyliques des *t*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans* a mis en évidence le caractère S_N1 très marqué de ces réactions surtout en présence d'anhydride acétique. En l'absence de ce réactif, nous avons envisagé une participation du solvant, pour le dérivé *cis*.

Le problème de la participation du solvant au cours des solvolyses de substrats secondaires a été récemment étudié. D'après plusieurs auteurs (5)(6)(7)(8), ces réactions auraient lieu par l'intermédiaire de paires d'ions, non assimilables aux carbonium libres. Il existe encore une liaison entre les fragments chargés et l'anion provoque une importante solvatation. Selon BROWN (4), de telles paires d'ions ont seulement "un caractère d'ion carbonium", les réactions dans lesquelles elles interviennent seraient dites "cationoïdes". Puisqu'on observe une inversion de configuration au cours de la solvolyse des tosylates d'alcools secondaires, le solvant doit intervenir en arrière de la paire d'ions, au moins au stade de la formation des produits de substitution.

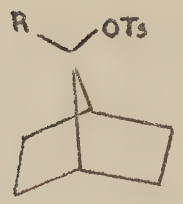
Une étude cinétique peut permettre de déterminer l'importance

de cette solvatation. En effet, le remplacement d'un hydrogène par un groupement méthyle sur le carbone subissant la substitution fournit un modèle pour étudier la délocalisation de charge dans l'état de transition d'une réaction de solvolyse. Dans une réaction ayant un caractère S_N1 marqué, donc en l'absence de participation de solvant, on observe un accroissement de la réactivité lorsqu'on passe d'un carbonium secondaire à un carbonium tertiaire. On désigne alors par k_H la vitesse de solvolyse du dérivé secondaire et $k_{\alpha\text{-}CH_3}$ celle du composé où l'on a remplacé un hydrogène par un méthyle sur le carbone subissant la substitution et l'on s'intéresse au rapport $k_{\alpha\text{-}CH_3}/k_H$.

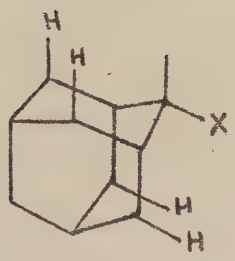
Après WINSTEIN et MARSHALL (9), STREITWIESER (10) l'a évalué à environ 10^6 pour une réaction de solvolyse sans participation du solvant, la formolyse des bromures de *t*-butyle et d'isopropyle à 100° (11). Selon SCHLEYER et coll. (12), cette valeur n'est pas très précise; en utilisant un plus grand nombre de résultats (5)(13)(14) cet auteur indique un rapport de $10^{5,34}$. On a ainsi une possibilité d'évaluation de la participation du solvant à la réaction de solvolyse. En effet, si, le solvant intervient dans la solvolyse d'un dérivé secondaire, il provoque un accroissement de k_H et, par conséquent, un abaissement du rapport $k_{\alpha\text{-}CH_3}/k_H$ qui sera ainsi inférieur à la valeur de $10^{5,34}$.

Cependant des valeurs plus fortes ont pu être observées. Ainsi pour l'acétolyse à 50° des tosylates de norbornyl -7 1, TANIDA (15) a obtenu un rapport de $10^{7,7}$. Ce rapport très élevé est dû à l'instabilité du carbonium correspondant pour lequel la tension est particulièrement importante.

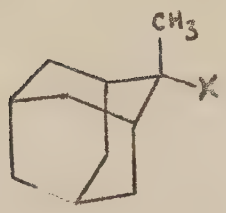
SCHLEYER (12) a cherché un modèle permettant de déterminer directement le rapport α-méthyle quel que soit le solvant. Il a choisi celui du méthyl-2 adamantanol-2 2 et de l'adamantanol-2 3. En effet, les angles de liaison sont normaux, ces dérivés n'ont donc pas le défaut de ceux du norbornanol-7. D'autre part, pour les dérivés du premier alcool, la participation de solvant est exclue, car elle impliquerait un état de transition fortement gêné par les hydrogènes axiaux schématisés en 4. D'autre part, ni réarrangement, ni formation d'ion non classique ne peuvent se produire sans augmenter la tension, on observe, en effet,



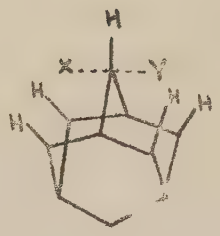
1



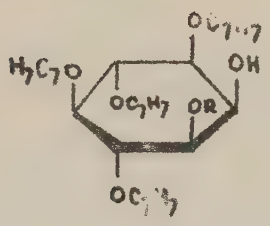
2



3



4



7

moins de 0,5 % de produits transposés dans l'acétolyse du tosylate d'adamantyl -2 (16). L'élimination est également exclue, en raison de la forte tension qui existerait dans l'adamantène. Au cours des réactions de solvolyse on peut attendre pour les dérivés de l'adamantanol-2 un comportement semblable à celui des dérivés tertiaires et très différent de celui des composés secondaires du point de vue de la participation du solvant. Effectivement, le rapport des constantes de vitesse de solvolyse du bromo-2 méthyl-2 adamantane et du bromo-2 adamantane est égal à $10^{7,5}$ dans un solvant relativement nucléophile tel que l'éthanol à 80 %, à la température de 25° C. C'est la plus grande valeur obtenue, jusqu'à ce jour, dans ces conditions. Dans l'acide acétique à 25° C, le rapport α-méthyle est de $10^{8,1}$. Ces valeurs particulièrement élevées, indiquent l'absence de participation du solvant (ou une participation très faible) au cours de la réaction de solvolyse du bromo-2 adamantane. Par contre la solvolyse des bromures de *t*-butyl 5 et d'isopropyl 6 donne des résultats très différents.

A 25°, dans l'éthanol à 80 % $\frac{k\ t\text{-Bu Br}}{k\ i\text{-Pr Br}} = 10^{3,7}$, dans l'acide acétique à 100°, ce rapport est égal à $10^{4,2}$.

Ce rapport, 10^4 fois plus faible que celui obtenu pour les dérivés de l'adamantanol-2, indique une importante participation du solvant dans les réactions de solvolyse du bromure d'isopropyle. (Ces divers résultats figurent dans le tableau 1).

Les réactions d'acétolyse des *t*-butyl-4 cyclohexanols (3) présentant des différences importantes avec les réactions de solvolyse des tosylates correspondants et avec les réactions de désamination nitreuse des amines correspondantes, il nous a paru intéressant de poursuivre la comparaison entre les réactions d'acétolyse des éthers et les autres solvolyses particulièrement en ce qui concerne la participation du solvant.

Afin d'évaluer l'importance de cette participation et tenant compte de tous les résultats précédents, nous avons étudié l'influence du facteur α-méthyle sur les éthers méthyliques de l'adamantanol-2 et de divers autres alcools.

TABLEAU 1

Rapports $k_{\alpha\text{-}CH_3}$ / k_H pour la solvolyse de divers composés RX

X	R	Temp °C	Solvant	$k_{\alpha\text{-}CH_3}/k_H$	Réf.
Br	Méthyl-2 adamantyl-2 et adamantyl-2	25,0 25,0	Ethanol 80 % Acide acétique	$10^{7,5}$ $10^{8,1}$	(12) (12)
Br	*t*-butyle et Isopropyle	25,0 100,0	Ethanol 80 % Acide acétique	$10^{3,7}$ $10^{4,2}$	(12) (12)
Cl	Phényl-1 éthyle et Benzyle	15° 50° 50°	Acide formique Acide acétique Ethanol 80 %	$10^{4,13}$ $10^{2,57}$ $10^{1,87}$	(10) (10) (10)
OTs	Méthyl-3 butyl-2 et Isobutyle	25°	Acide formique	$10^{3,71}$	(9)
OTs	Diméthyl-3,3 butyl-2 et néopentyle	25°	Acide formique	$10^{4,1}$	(9)
OTs	Ethyle et butyl-2	25°	Acide acétique	$10^{1,98}$	(23)

RAPPORT α-METHYLE POUR LES ETHERS DERIVES DE L'ADAMANTANOL-2

Comme nous l'avons dit, le rapport α-méthyle doit être étudié pour les deux réactions d'acétolyse des éthers. On a donné dans le tableau 2 les constantes de vitesse d'acétolyse des éthers méthyliques de l'adamantanol-2 et du méthyl-2 adamantanol-2. Pour la réaction catalysée par l'acide perchlorique, le rapport α-méthyle est égal à $10^{5,30}$. Il est donc très inférieur, d'un facteur voisin de 10^3, aux valeurs déterminées par SCHLEYER pour les solvolyses des bromures correspondants, mais il est très voisin de la valeur de $10^{5,34}$ admise par cet auteur pour une réaction sans participation de solvant. Il est difficile de savoir si le rapport calculé de $10^{5,34}$ est sous-évalué et contient encore un facteur de participation du solvant, ou si le rapport de $10^{8,1}$ trouvé expérimentalement pour l'acétolyse des bromures de la série de l'adamantane correspond à une anomalie non encore expliquée. Dans l'état actuel des choses il est difficile d'arriver à une conclusion sûre, nous admettrons donc une faible participation du solvant pour l'éther de l'adamantanol-2.

Pour l'acétolyse des mêmes éthers catalysée par le perchlorate d'acétyle, le rapport obtenu est particulièrement faible et égal à $10^{1,46}$. Contrairement à ce que l'on pourrait penser, il ne faut pas mettre en cause ici une participation du solvant, mais un empêchement stérique dû à l'encombrement du réactif acétylant, le perchlorate d'acétyle, comme nous l'avons déjà montré dans une publication antérieure (2). Ainsi le rapport des constantes k_2 des vitesses de solvolyse des éthers méthyliques du benzhydrol et de l'alcool benzylique est de 15 (1) (17) au lieu de 10^4 habituellement pour les solvolyses des autres dérivés de ces deux alcools (18). Par contre le rapport des constantes k_1 pour ces éthers est égal à 10^5 (19).

De plus, l'étude des réactions d'acétolyse des éthers méthyliques d'alcools benzyliques substitués en *ortho* par un ou deux méthyle nous a apporté une démonstration de cet empêchement stérique. Celui-ci se manifeste uniquement quand le réactif d'acétylation est le perchlorate d'acétyle (réaction 2) et non quand on utilise l'acide perchlorique comme catalyseur.

L'empêchement ainsi démontré est susceptible d'expliquer les résultats obtenus par d'autres auteurs. Ainsi, d'après ANGYAL et coll. (20) l'acétolyse, en présence d'anhydride acétique et d'acide perchlorique, d'éthers benzyliques dérivés du myoinositol 7 est sélective. La proportion de fonctions éthers acétylées dépend de la nature et de la configuration des groupes voisins.

Dans le cas des dérivés de l'adamantanol-2, l'introduction d'un méthyle à la place de l'hydrogène sur le carbone subissant la substitution a pour conséquence de gêner l'approche du perchlorate d'acétyle, donc de réduire la vitesse de solvolyse prévue.

En règle générale, nous ne pourrons donc pas étudier directement l'effet α-méthyle sur les réactions d'acétolyse en présence d'anhydride acétique, lorsqu'on passe d'un éther d'alcool secondaire à un éther d'alcool tertiaire.

RAPPORT α-METHYLE POUR DIVERS AUTRES ETHERS

Grâce à un certain nombre de déterminations cinétiques antérieures, nous disposions de quelques modèles nous permettant de calculer le rapport α-méthyle pour certains couples d'éthers méthyliques d'alcools primaires, secondaires et tertiaires, et ceci pour les réactions du premier et du deuxième type. Les résultats correspondants sont donnés dans le tableau 2.

Le premier couple étudié est celui des éthers méthyliques du *ter*-butanol et de l'isopropanol dont les dérivés bromés ont déjà été étudiés par SCHLEYER.(12)

En ce qui concerne la réaction de type 2, on trouve un rapport de $10^{1,50}$ très voisin du rapport de $10^{1,46}$ trouvé dans la série de l'adamantanol-2. L'intervention d'un empêchement stérique peut s'admettre ici de la même manière que précédemment.

En ce qui concerne la réaction de type 1, le rapport est de $10^{3,60}$, il est donc 50 fois plus faible que celui observé dans la série

TABLEAU 2

Constantes k_1 et k_2 de vitesse d'acétolyse, constantes de basicité K et K' (a), rapports $k_{\alpha\text{-}CH_3}$ / k_H de divers éthers méthyliques R-O-CH_3, dans l'acide acétique à 25°

ers	R	K l.mole^{-1}	k_1 l.mole^{-1} s^{-1}	$k_{1\alpha\text{-}CH_3}/k_{1H}$	K' l.mole^{-1}	k_2 l.mole^{-2} s^{-1}	$k_{2\alpha\text{-}CH_3}/k_{2H}$
2	Me-2 Adamantyl-2	3,0	0,4	$10^{5.30}$	3,3	5,7	$10^{1,46}$
1	Adamantyl-2	2,2	$2,10^{-6}$		2,5	0,2	
5	*t*-butyl	1,5	0,04	$10^{3.60}$	3,7	6,4	$10^{1,50}$
1	isopropyl	1,3	10^{-5}		2,5	0,2	
1	Phényl-1 éthyle	2,5	$6,10^{-3}$	$10^{2,77}$	5	6	$10^{0,25}$
1	benzyl	0,7 (22)	10^{-5}		4	3,3	
1	*n*-butyl				0,9	10^{-4}	$10^{3,52}$
	butyl-2				1	0,33 (21)	

(a) K, constante de basicité vis-à-vis de l'acide perchlorique, est déterminée par étude du ralentissement de la racémisation de l'acétate d'isobornyle (21)

K', constante de basicité vis-à-vis du perchlorate d'acétyle est obtenue au cours de la détermination de k_2 (méthode des faisceaux) (1)

de l'adamantane. La participation du solvant pour l'éther de l'isopropanol est donc indiscutable ; elle est du même ordre de grandeur que dans l'acétolyse du bromure d'isopropyle pour lequel le rapport α-méthyle avait été trouvé égal à $10^{4,2}$ (tableau 1).

On peut faire quelques comparaisons complémentaires afin d'essayer de déterminer l'importance de la participation du solvant. Selon STREITWIESER (10) et SCHLEYER (12), la valeur théorique du rapport des constantes de vitesse des bromures des deux alcools tertiaires, le méthyl-2 adamantanol-2 et le *ter*-butanol, calculée en utilisant une corrélation de TAFT est $\frac{k\ \underline{2}\text{-Br}}{k\ \underline{5}\text{-Br}} = 10^{1,3}$, la valeur expérimentale du même rapport, obtenue par SCHLEYER en comparant les vitesses de solvolyse dans l'éthanol à 80 %, est de 10^{1}. Par contre, pour les dérivés secondaires, le rapport correspondant varie avec le solvant. En comparant successivement les constantes de vitesse de solvolyse des tosylates de l'adamantanol-2 et de l'isopropanol dans des solvants de plus en plus nucléophiles, acide trifluoracétique, acide acétique, éthanol à 80 %, SCHLEYER et coll. (21) ont obtenu pour le rapport des constantes de vitesse $\frac{k\ \underline{3}\text{-OTS}}{k\ \underline{6}\text{-OTS}}$, les valeurs de $10^{2,25}$, $10^{-1,1}$ et 10^{-3} respectivement. La participation du solvant augmentant, la constante de vitesse de solvolyse du tosylate d'isopropyle (<u>6</u>-OTS) varie dans le même sens.

Pour les éthers méthyliques d'alcools tertiaires (méthyl-2 adamantanol-2 et *ter*-butanol), subissant l'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique, le rapport des constantes de vitesse a la valeur normalement attendue de 10^{1},

Pour les éthers méthyliques de l'adamantanol-2 et de l'isopropanol et pour la même réaction, le rapport $\frac{k_1\ \underline{3}\text{-OMe}}{k_1\ \underline{6}\text{-OMe}} = 10^{-0,7}$

Le rapport correspondant, obtenu au cours de l'acétolyse des tosylates est de $10^{-1,1}$. On peut donc supposer que la participation du solvant est plus faible dans l'acétolyse de type 1 de l'éther méthylique de l'isopropanol (<u>6</u>-OMe) que dans l'acétolyse du tosylate correspondant (<u>6</u>-OTS).

Malgré la remarque faite à la fin du paragraphe précédent, il est intéressant de faire les mêmes comparaisons pour la réaction de

deuxième type, au moins en ce qui concerne les alcools secondaires [adamantanol-2 3 et isopropanol 6] où la participation du solvant joue beaucoup moins.

On trouve donc ici un rapport $\frac{k_2\ 3\text{-OMe}}{k_2\ 6\text{-OMe}} = 10^{0.05}$ nettement supérieur à ce qui avait été trouvé pour la réaction du premier type. La participation du solvant pour l'éther isopropylique serait donc encore moindre et plus de 10 fois plus faible à celle observée dans l'acétolyse des tosylates. Il faut rapprocher ce fait des analogies entre la désamination nitreuse et cette réaction signalées dans la publication précédente. Quand le réactif de coupure est plus énergique, l'influence du solvant est donc moindre. On peut encore rapprocher ceci de la différence des constantes des réactions dans la corrélation de HAMMETT puisque la constante de la deuxième réaction (ρ = -3,9) est inférieure à celle de la première (ρ = -6,4).

Nous avons également étudié l'influence de la substitution α-méthyle lorsqu'elle transforme un dérivé primaire en dérivé secondaire. D'après WINSTEIN (9) le rapport α-méthyle pour une réaction de substitution sans participation de solvant est de l'ordre de 10^4. Les données expérimentales qui lui ont permis de proposer cette valeur sont indiquées dans le tableau 1.

En ce qui concerne la formolyse à 15° C des chlorures de phényl-1 éthyle et de benzyle, on peut trouver d'après les valeurs de la littérature (10) un rapport de $10^{4,13}$ en bon accord avec la valeur proposée par WINSTEIN. Enfin, pour l'acétolyse à 25° C des tosylates de butyl -2 et d'éthyle (23), le rapport est de $10^{1,98}$. Il est donc inférieur à ceux trouvés pour la formolyse ce qui est en accord avec les caractères nucléophiles des deux solvants. (voir tableau 1)

Pour les réactions d'acétolyse des éthers, nous avons donc comparé les constantes de vitesse des éthers méthyliques du phényl-1 éthanol 8 et de l'alcool benzylique 9 d'une part, du *n*-butanol 10 et du butanol-2 d'autre part 11.

Pour l'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique, le rapport des constantes k_1 pour les éthers 8 et 9 est égal à $10^{2,77}$, légèrement supérieur à celui trouvé pour l'acétolyse des chlorures correspondants. La participation du solvant serait donc du même ordre de grandeur dans les acétolyses de l'éther méthyl-benzylique (type 1) et du chlorure de benzyle.

La même acétolyse pour l'éther méthylique du *n*-butanol est beaucoup trop lente pour que la constante puisse être déterminée.

En ce qui concerne les acétolyses catalysées par le perchlorate d'acétyle, le rapport α-méthyle est égal à $10^{3,52}$ pour les éthers du *n*-butanol et du butanol-2 (tableau 2). Il est donc très voisin du rapport trouvé par WINSTEIN pour les formolyses. On constate donc encore ici une faible participation du solvant pour l'éther méthylique du butanol-2

Pour la même réaction d'acétolyse, le rapport α-méthyle pour les éthers 8 et 9 est égal à $10^{0,25}$. L'intervention d'un empêchement stérique explique la faible valeur de ce rapport.

ACCELERATION STERIQUE POUR LES ETHERS *ter*-BUTYLIQUES ENCOMBRES

Dans ce qui précède, l'effet α-méthyle a été étudié dans le seul cas des éthers méthyliques. Dans le cas des éthers du *ter*-butanol, nous avons étudié d'autres éthers que ceux du méthanol. Les constantes de vitesse de cinq éthers sont données dans le tableau 3.

Pour l'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique (réaction 1) on constate que les constantes de vitesse k_1 sont égales pour les éthers méthylique 5 et éthylique 12, pour les éthers suivants, isopropylique 13, *ter*-butylique 14 et bromo-*ter*-butylique 15, ces constantes sont nettement plus grandes, 6,25 fois (par rapport à l'éther méthylique) pour l'éther 13, 37,5 fois et 50 pour les éthers 14 et 15. L'observation de modèles moléculaires montre que la molécule dispose d'une liberté de rotation totale pour les éthers 5 et 12, réduite pour 13 et nulle pour 14 et 15.

La formation du carbonium entraînerait une décompression stérique

TABLEAU 3

Constantes k_1 et k_2 de vitesse d'acétolyse et constantes de basicité K et K' de divers éthers de l'alcool butylique tertiaire, ROtBu, dans l'acide acétique à 25° C.

R	k_1 l.mole^{-1}s^{-1}	k_1 rel.	k_2 l.mole^{-2}s^{-1}	k_2 rel.	K l.mole^{-1}	K' l.mole^{-1}
Méthyle	0,040	1	6,4	1	1,5	3,7
Ethyle	0,040	1	5,8	0,9	1,5	3,5
Isopropyle	0,25	6,25	13	2	1,3	4,0
t-butyle	1,5	37,5	50	7,8	1	2
bromo *t*-butyls	2,0	50	55	8	1	1

K et K', constantes de basicité vis-à-vis de l'acide perchlorique et du perchlorate d'acétyle, sont obtenues au cours de la détermination de k_1 et k_2 (1) (2).

susceptible d'expliquer l'accroissement de la vitesse de solvolyse pour des éthers. En présence de perchlorate d'acétyle, l'accroissement des constantes de vitesse est plus faible, ce qui peut s'expliquer par une compétition entre les deux effets déjà mentionnés, encombrement stérique s'opposant à l'approche du réactif acétylant et accélération stérique résultant de la décompression.

En conclusion, l'étude cinétique précédente semble bien prouver la participation du solvant pour les éthers méthyliques des alcools primaires et secondaires, dans la réaction catalysée par l'acide perchlorique, et l'absence de participation, ou une participation faible, du solvant pour la réaction catalysée par le perchlorate d'acétyle. Ces deux observations sont en accord avec les résultats déjà publiés sur la solvolyse des éthers méthyliques des *tér*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les publications antérieures (1) (2) (17) donnent toutes les précisions relatives aux solutions de coupure et aux méthodes de déterminations cinétiques que ce soit par dosage chimique de l'anhydride acétique ou par chromatographie en phase vapeur.

PREPARATION DES ETHERS

Les éthers de l'adamantanol-2 et du méthyl-2 adamantanol-2 ont été obtenus à partir de l'adamantane. Les étapes successives sont les suivantes :

a) - préparation de l'adamantanone selon GELUK et SCHLATMANN (24).

b) - réduction de l'adamantanone, selon SCHLEYER et NICHOLAS (25). On obtient l'adamantanol-2

b') - addition du magnésien de l'iodure de méthyle, selon SCHLEYER et NICHOLAS (25). On obtient le méthyl-2 adamantanol-2

c) - préparation des éthers à partir des alcools correspondants selon la méthode de NOVAK et TARBELL (26)

Les éthers méthyliques de l'isopropanol et du phényl éthanol ont été préparés selon NOVAK et TARBELL (26). A une solution d'alcool dans le tétraglyme, on ajoute la quantité correspondante d'hydrure de sodium. On rajoute ensuite l'iodure de méthyle. L'éther est séparé par distillation.

L'éther méthylique de l'alcool benzylique est obtenu par action du méthylate de sodium sur le chlorure de benzyle.

L'éther méthylique du *n*-butanol est commercial.

Les éthers méthylique, éthylique et isopropylique du *ter*-butanol ont été obtenus par addition d'isobutylène, en présence d'acide sulfurique

sur l'alcool correspondant (en autoclave, à 100°, pendant 12 heures).

L'éther di-*ter* butylique a été préparé selon ERICKSON et ASHTON (27), par action du carbonate d'argent, fraîchement préparé et soigneusement, séché sur le chlorure de *ter*-butyle, en solution éthérée.

L'éther bromo *ter*-butylique du *ter*-butanol a été obtenu selon GENESTE (28) par addition d'hypobromite de *ter*-butyle à une solution éthérée d'isobutylène et d'alcool butylique tertiaire.

PREPARATION DES ESTERS ACETIQUES

Ils ont été obtenus par action de l'anhydride acétique sur les alcools correspondants, à l'exception de l'acétate de bromo *ter*-butyle. Celui-ci a été préparé par addition d'hypobromite de *t*-butyle à une solution éthérée d'acide acétique et d'isobutylène.

TABLEAU 4

Constantes physiques

a) Ethers méthyliques R-O-CH_3

R	Constantes Physiques		Analyses
	Exp	Litt.	
Méthyl-2 adamantyl-2	Eb_{14} = 70° d_4^{25} = 1,003 n_D^{25} = 1,4850		$C_{12}H_{20}O$ Calc % C : 79,94 H : 11,18 Tr C 79,06 H 10,47
Adamantyl-2	Eb_{14} = 48° d_4^{25} = 1,014 n_D^{25} = 1,4980	Eb_{12} = 47° (29)	
Ter-butyle	Eb_{746} = 54° d_4^{22} = 0,7409 n_D^{22} = 1,3680	Eb_{760} = 54-55° d_4^{20} = 0,7578 n_D^{20} = 1,3756 (30a)	
Isopropyle	Eb_{746} = 30° d_4^{22} = 0,728 n_D^{25} = 1,390	Eb = 32° d_4^{0} = 0,7383 (31)	
Phényl-1 éthyle	Eb_{14} = 60° d_4^{22} = 0,948 n_D^{25} = 1,490	Eb_{14} = 57° d_4^{25} = 0,9353 n_D^{25} = 1,4905 (32)	
Benzyle	Eb_{16} = 60-61° d_4^{20} = 0,966 n_D^{20} = 1,5022	Eb_{760} = 170,5° d_4^{20} = 0,9634 n_D^{20} = 1,5028 (33)	

TABLEAU 4 (suite)

b) Ethers du *ter*-butanol R-O-*t*Bu

R	Constantes Physiques		Analyse
	Exp.	Litt.	
nyle	Eb_{746} = 70°	Eb_{758} = 70°	
	d_4^{20} = 0,7404	d_4^{20} = 0,7519	
	n_D^{20} = 1,3760	n_D^{20} = 1,3794 (30b)	
opropyle	Eb_{746} = 84°	Eb_{760} = 85-86°	
	d_4^{20} = 0,742	d_4^{20} = 0,7734	
	n_D^{20} = 1,3798	n_D^{20} = 1,3858 (30c)	
butyle	Eb_{746} = 100°	Eb = 106,5-107°	
	d_4^{22} = 0,7662	d_4^{20} = 0,7658	
	n_D^{22} = 1,3889	n_D^{20} = 1,3949 (27)	
omo *t*-butyle	Eb_{14} = 72°	Eb_{27} = 81-82°	
	d_4^{22} = 1,185	d_4^{18} = 1,199	
	n_D^{22} = 1,4532	n_D^{18} = 1,4558 (28)	

c) Esters acétiques R-O-CO-CH_3

R	Constantes Physiques Expérimentales	Analyse
omo *t*-butyle	Eb_{40} = 77-80°	$C_6H_{11}O_2Br$
	d_4^{22} = 1,3527	Calc % C 36,94 H 5,68 Br 40,97
	n_D^{22} = 1,4516	Tr C 37,16 5,81 41,12
		$C_{13}H_{20}O_2$
l-2 adamantyl-2	Eb_{14} = 145°	Calc % C 74,96 H 9,68
	n_D^{22} = 1,5005	Tr 74,93 9,45

TABLEAU 5

Caractéristiques des spectres de RMN de quelques corps étudiés (déplacements en ppm par rapport au T.M.S. solvant CCl_4)

a) Ethers ROR'

R	R'	A(a)	B(b)	C (c)
ter-butyle	*ter*-butyle		1,25	
bromo *ter*-butyle	*ter*-butyle		1,27 (9 protons) 1,37 (6 protons)	3,3
méthyle	méthyl-2 adamantyl-2	3,2	1,25	

b) Esters acétiques R-O-Ac

R	A (a)	B (b)	C (c)
bromo *ter*-butyle	1,98	1,52	3,72
Méthyl-2 adamantyl-2	2,03	1,63	

a) groupements méthyle de la fonction éther méthylique ou du groupement acétoxy

b) autres groupements méthyle

c) groupements méthylène

TABLEAU 6

Temps de rétention en CPV des éthers ROR' et des esters acétiques R-O-CO-CH_3

R	R'	Appareil	Colonne	Température	Temps de rétention (mn)	
hyl-2 adamantyl-2	Méthyle	IGC 15	A	140°	a)	7
					b)	14
mantyl-2	Méthyle	IGC 15	A	140°	a)	5
					b)	13
propyle	Méthyle	IGC 15	B	30°	a)	1,5
					b)	3,5
-butyle	Méthyle	F et M 500	C	50°	a)	1,5
					b)	2,3
nyl-1 éthyle	Méthyle	F11 Perkin-Elmer	D	150°	a)	2
					b)	5,3
zyle	Méthyle	F et M 500	E	100-200°	a)	2
				(11°/mn)	b)	6
yle	Méthyle	F11 Perkin-Elmer	D	60°	a)	4
					b)	7,8
					b')	5
yle-2	Méthyle	F et M 500	C	30°	a)	1
					b)	1,8
yle	*ter*-butyle	IGC 15	B	30°	a)	2
					b)	4,2
propyle	*ter*-butyle	IGC 15	B	40°	a)	2,2
					b)	5,4
-butyle	*ter*-butyle	IGC 15	A	70°	a)	3,5
					b)	7,3
mo *ter*-butyle	*ter*-butyle	IGC 15	B	110°	a)	3,4
					b)	6,8

a) temps de rétention de l'éther R-O-R'

b) " " de l'ester R-O-CO-CH_3

b') " " de l'ester R"-O-CO-CH_3 résultant d'une transposition

Colonne A) 3m, 1/8e de pouce, remplie de carbowax 20 M, 20 % sur chromosorb W lavé à l'acide

Colonne B) mêmes dimensions, remplissage d'élastomère de silicone SE 30, 20 % sur le même support

Colonne C) 2m, élastomère de silicone SE 30 sur chromosorb W

Colonne D) 2m, 1/8e de pouce, élastomère de silicone SE 30, 20 % sur chromosorb W

Colonne E) 2m, carbowax 20 M, 20 %

B I B L I O G R A P H I E

1) - A.M. AVEDIKIAN, J. CHAPUT, S. COFFI-NKETSIA, J. DAUSQUE, A. KERGOMARD, J.M. RONDIER et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr., 95 (1966)

2) - S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, Bull. Soc. Chim. Fr. 2788 (1967)

3) - S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD, (en préparation)

4) - J.L. FRY, C.J. LANCELOT, L.K.M. LAM, J.M. HARRIS, R.C. BINGHAM, D.J. RABER, R.E. HALL, P. von R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc., 92, 2538 (1970)

5) - S. WINSTEIN, E. GRUNWALD et H.W. JONES, J. Am. Chem. Soc., 73, 2700 (1951)

6) - R.A. SNEEN et J.W. LARSEN, J. Am. Chem. Soc., 88, 2593 (1966), 91, 362 (1969), 91, 6031 (1969)

7) - A. STREITWIESER Jr., T.D. WALSH et J.R. WOLFE Jr., J. Am. Chem. Soc., 87, 3682 (1965)
A. STREITWIESER Jr. et T.D. WALSH, J. Am. Chem. Soc., 87, 3682 (1965)

8) - V.J. SHINER Jr. et W. DOWD, J. Am. Chem. Soc., 91, 6528 (1969)
V.J. SHINER Jr., R.D. FISHER et W. DOWD, J. Am. Chem. Soc., 91, 7748 (1969)

9) - S. WINSTEIN et H. MARSHALL, J. Am. Chem. Soc., 74, 1120 (1952)

10) - A. STREITWIESER Jr., "Solvolytic Displacement Reactions", Mc Graw Hill, New-York, N.Y., 1962

11) - L.C. BATEMAN et E.D. HUGHES, J. Chem. Soc., 945 (1940)

12) - J.L. FRY, J.M. HARRIS, R.C. BINGHAM, P. von R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc., 92, 2540 (1970)

13) - A.H. FAINBERG et S. WINSTEIN, J. Am. Chem. Soc., 79, 1602 (1957)

14) - E.D. HUGHES, C.K. INGOLD et U.G. SHAPIRO, J. Chem. Soc., 225 (1936)

15) - H. TANIDA, Y. HATA, S. IKEGAMI et H. ISHITOBI, J. Am. Chem. Soc., 89, 2928 (1967)

16) - M.L. SINNOTT, H.J. STORESUND et M.C. WHITING, Chem. Comm., 1000 (1969)

17) - A.M. AVEDIKIAN, S. COFFI-NKETSIA et A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître)

18) - S. ALTSCHER, R. BALTZLY et S.W. BLACKMAN, J. Am. Chem. Soc., 74, 3649 (1952)

19) - S. COFFI-NKETSIA, A. KERGOMARD et H. TAUTOU, C.R. Acad. Sc. Paris, 1495 (1968)

20) - S.J. ANGYAL, M.H. RANDALL et M.E. TATE, J. chem. Soc. (C), 919 (1967)

21) - A.M. AVEDIKIAN et A. KERGOMARD, Bull. Soc. Chim. Fr. (à paraître)

22) - J.L. FRY, L.K.M. LAM, C.J. LANCELOT et P. von R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc., 92, 2542 (1970)

23) - C.S. FOOTE, J. Am. Chem. Soc., 86, 1853 (1964)

24) - H.W. GELUK et J.L.M.A. SCHLATMANN, Tetrahedron, 24, 5361 (1968)

25) - P. von R. SCHLEYER et R.D. NICHOLAS, J. Am. Chem. Soc., 83, 182 (1961)

26) - E.R. NOVAK et D.S. TARBELL, J. Am. Chem. Soc., 89, 80 (1967)

27) - J.L.E. ERICKSON et W.H. ASHTON, J. Am. Chem. Soc., 63, 1769 (1941)

28) - J.M. GENESTE, Thèse D.I. 27 (1964), Clermont-Ferrand

29) - A.C. UDDING, J. STRATING et H. WINBERG, Tetrahedron Letters, 1345 (1968)

30) - L. HENRY, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (3 a), 23, 329 (1904), (3 b) 23, 327 (1904), (30c), 23, 331 (1904)

31) - A.W. SMITH et C.E. BOORD, J. Am. Chem. Soc., 48, 1514 (1926)

32) - NELSON et COLLINS, J. Am. Chem. Soc., 46; 2526 (1924)

33) - W.T. OLSON, H.F. HIPSHER, C.M. BUESS, I.A. GOODMANN, I. HAART, J.H. LAMNECK Jr. et L.G. GIBBONS, J. Am. Chem. Soc., 69, 2451 (1947)

ANNEXE

Tableau récapitulatif des caractéristiques des éthers préparés au cours de ce travail et dont nous avons déterminé les constantes de vitesse et de basicité.

Les éthers nouvellement préparés par nous figurent avec le signe *. Certains esters acétiques, correspondant à des produits non encore cités dans la littérature, figurent également dans ce tableau. Toutes les constantes ont été déterminées par notre travail personnel.

Ethers	Substituants		K l.mole^{-1}	K'l.mole^{-1}	k_1 l.mole^{-1}s^{-1}	k_2 l^{2}mole^{-2}s^{-}
	X	H			8.10^{-6}	
		Me-2	1,0	2	7.10^{-5}	12,7
		Me-3	1,0	2	3.10^{-5}	6,6
		Me-4		5	$8,10^{-4}$	
$C_6H_4-CH_2OCH_3$		Me_2-2,4 *	2,5	5		45
		Me_2-2,6 *		3	$1,2.10^{-3}$	30
		Me_2-3,5 *	1,5	3	$7,5.10^{-5}$	13
		Me_3-2,4,6	2,5	4	0,10	55
		Me_4-2,3,5,6 *	2,5	4	$1,27.10^{-2}$	45
		MeO-4	18,5		1,55	
	R	Me	1,5	3,7	0,04	6,4
		Et	1,5	3,5	0,04	5,8
Bu-O-R		iso-Pr	1,3	4,0	0,25	13
		t-Bu	1	2	1,55	50
		t-BuBr	1	1	2,0	55
Bu-O-R	R	Me		0,9		10^{-4}
		Et	0,15	0,9		2.10^{-4}
$-CH_2-O-CH_3$			2,5	5	6.10^{-3}	6
	R	*trans*-*t*-Bu-4-cyclohexyle	2,0	0,9	10^{-5}	5,5
		cis-*t*-Bu-4-cyclohexyle	1,8	0,45	3.10^{-5}	5,0
$O-CH_3$		adamantyl-2	2,2	2,5	2.10^{-6}	0,2
		Méthyl-2 adamantyl-2 *	3,0	3,3	0,4	5,7
		isopropyle	1,3	2,5	10^{-5}	0,2
	R	méthyl-4 bicyclo(2.2.2)				
$O-C_2H_5$		octyle *	1,5	4	7.10^{-6}	0,13
		diméthyl-7,7 norbornyle *	1,5	1,5		2.10^{-4}

Esters acétiques

$R-O-CO-CH_3$ R Méthyl-4 bicyclo(2.2.2)octyle *

diméthyl-7,7 norbornyle *

méthyl-2 adamantyl-2 *

bromo *t*-butyle *

CONCLUSION

Le travail que nous avons présenté situe les réactions d'acétolyse des éthers par rapport aux autres réactions de solvolyse.

L'étude des corrélations de HAMMETT a permis d'assimiler les deux types d'acétolyse à des réactions de solvolyse ordinaires. L'étude des produits des réactions d'acétolyse des éthers des *ter*-butyl-4 cyclohexanols *cis* et *trans* donne des résultats assez comparables à ceux de la désamination nitreuse, en ce qui concerne l'acétolyse catalysée par le perchlorate d'acétyle.

Les deux types d'acétolyse diffèrent l'un de l'autre par certains caractères :

- sensibilité différente à l'influence des substituants, dans le cas des éthers d'alcools benzyliques substitués

- existence d'un phénomène d'empêchement stérique pour des éthers encombrés, dans le cas de l'acétolyse du deuxième type

- participation faible du solvant pour l'acétolyse catalysée par le perchlorate d'acétyle, participation du solvant nettement plus importante pour l'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique.

Une vérification de ce dernier point sera probablement effectuée dans les prochains mois. La réaction d'acétolyse catalysée par le perchlorate d'acétyle fournit, en effet, un ester complètement racémisé. Nous envisageons d'étudier les produits de la réaction d'acétolyse catalysée par l'acide perchlorique. En raison de la participation du solvant, on peut s'attendre à une inversion partielle de configuration.

Série : E

n° : 140

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 16 Février 1971.

Le Président,

R. KOHLMULLER

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 87-150 du 26 Août 1887)

Clermont-Ferrand, le 19 Février 1971.

Le Président,

R. KOHLMAYER